



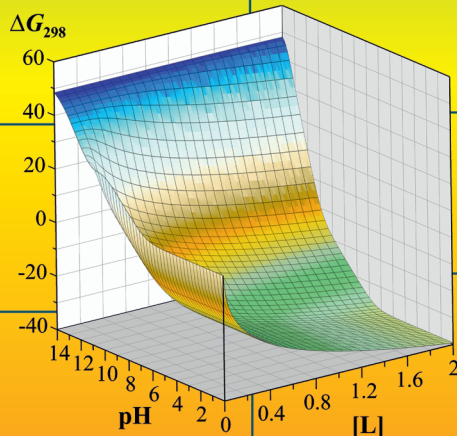
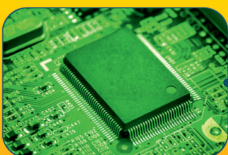
Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Химико-
технологический
институт

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 539.23:546.3(075.8)
ББК 24.126я73-1
Т384

А в т о р ы:

Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, Н. А. Форостяная, С. С. Туленин,
Е. А. Федорова, З. И. Смирнова, А. Н. Титов

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й

доктора химических наук, профессора Л. Н. Маскаевой

Р е ц е н з е н т ы:

Институт физических и химических проблем и трансферной безопасности
Уральского государственного аграрного университета
(директор института доктор технических наук, профессор Н. М. Барбин);

М. Г. Зуев, доктор химических наук, профессор
(Институт химии твердого тела УрО РАН)

Технология химического осаждения пленок халькогенидов металлов :
Т384 учеб. пособие / [Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, Н. А. Форостяная, С. С. Ту-
ленин, Е. А. Федорова, З. И. Смирнова, А. Н. Титов ; под общ. ред. Л. Н. Мас-
каевой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. –
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 136 с.

ISBN 978-5-7996-2411-8

В учебном пособии изложены теоретический материал и алгоритмы выполнения курсовых работ, предлагаемых студентам по ряду профильных дисциплин, связанных с прогнозированием условий и проведением процесса осаждения полупроводниковых пленок на основе халькогенидов металлов и других сопутствующих фаз. Приведены необходимый для выполнения расчетов обширный справочный материал, рекомендации по содержанию и оформлению отчетов. Исходя из известных рабочих рецептур, подобраны различные варианты индивидуальных заданий по курсовым работам.

Предназначено для студентов бакалавриата и магистрантов, обучающихся по программе «Химическая технология материалов электроники, сенсорной аналитики и неорганических веществ», будет полезно аспирантам различных специальностей и преподавателям вузов.

УДК 539.23:546.3(075.8)
ББК 24.126я73-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ ХАЛЬКОГЕНИДА, ГИДРОКСИДА И ЦИАНАМИДА МЕТАЛЛА	8
1.1. Расчет граничных условий образования халькогенидов, гидроксидов и цианамидов металла при осаждении тио-, селенокарбамидом	8
1.2. Расчет граничных условий образования сульфида и гидроксида металла при осаждении тиацетамидом	16
1.3. Расчет граничных условий образования селенида и гидроксида металла при осаждении селеносульфатом натрия	20
1.4. Пример выполнения расчета граничных условий образования твердой фазы CdS при осаждении тиокарбамидом	24
1.5. Учет кристаллизационного фактора при образовании халькогенидов металлов	28
Требования к оформлению курсовой работы	32
Курсовая работа 1	33
2. РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЛИ МЕТАЛЛА	41
Общие положения по определению области образования твердых растворов замещения халькогенидов металлов по степени превращения соли металла	41
Курсовая работа 2	48
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	66
3.1. Ионный обмен на межфазной границе «халькогенид металла – водный раствор»	66
3.1.1. Пути протекания и особенности ионообменных процессов	67
3.1.2. Ионообменная трансформация на поверхности тонкопленочных сорбентов	69
3.2. Основы термодинамического анализа вероятности протекания реакции ионного обмена на межфазной границе «тонкая пленка $A_2X_{лТВ}$ – водный раствор металла-заместителя»	72
3.2.1. Анализ величин произведений растворимости	72
3.2.2. Сопоставление значений растворимости халькогенидов металлов	76
Курсовая работа 3	78

4. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	95
4.1. Химические транспортные реакции	95
4.2. Направление химических транспортных реакций	98
4.3. Классификация химических транспортных реакций	99
4.4. Термодинамический расчет химического транспорта арсенида галлия парами воды	101
4.4.1. Определение температурного хода констант равновесия реакций	103
4.4.2. Расчет состава газовой фазы	107
4.4.3. Расчет области стехиометричности газовой фазы	115
Курсовая работа 4	119
Приложение	122
Библиографические ссылки	131
Список рекомендуемой литературы	132

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пленки сульфидов и селенидов свинца, кадмия, олова и цинка являются базовыми полупроводниковыми материалами, которые широко используются в микро- и оптоэлектронике. Перспективными методами их получения являются химическое осаждение из водных растворов и газофазный синтез. Однако при организации этих процессов, как правило, используют рецептурно-экспериментальный подход. Основная идея настоящего пособия – собрать воедино успешно апробированные расчетные методики определения предварительных условий синтеза материалов, базируясь на многолетнем опыте работы кафедры физической и коллоидной химии и кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Уральского федерального университета.

Предлагаемое пособие посвящено основным расчетным методикам, используемым для прогнозирования путей протекания и результатов синтеза тонких пленок из водных растворов и газовой фазы, и включает четыре курсовые работы. При изложении работ подробно приводятся примеры расчетов, а также варианты оформления их результатов, которые могут использоваться в качестве образца. Имеется список рекомендуемой литературы. Все необходимые для выполнения расчетов термодинамические константы и справочные величины даны в приложении.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрохимический синтез в широком смысле – это синтез из водных растворов. В настоящее время существуют три основные разновидности этого метода: химическое осаждение из растворов (без применения электрического тока), электрохимическое осаждение и распыление реакционных растворов на нагретую подложку с последующим пиролизом. Чаще термин «гидрохимический синтез» (гидрохимическое осаждение) применяют в узком смысле, подразумевая первый из указанных методов.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов тио-, селеноамидами и их производными известно давно. Так, уже в 1884 г. Дж. Э. Рейнольдс наблюдал зеркальную пленку сульфида свинца на стенках сосуда при нагревании щелочного раствора, содержащего виннокислую соль свинца и тиокарбамид (тиомочевину). Заметим, что данный метод позволяет получать тонкие пленки халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе; при этом, если оценивать преимущества данного метода по сравнению с другими тонкопленочными технологиями, нельзя не отметить его высокую конкурентоспособность при достижении требуемых электрофизических свойств получаемых слоев. Метод отличается технологической простотой и минимальным энергопотреблением, гибкостью управления процессом и широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств, а также позволяет наносить тонкие пленки на поверхности различной конфигурации.

Одно из важнейших достоинств химического осаждения из водных сред связано с его низкотемпературной организацией – возможностью проведения «мягкохимического» синтеза, что позволяет рассматривать данный метод как один из перспективных для получения метастабильных по своей природе соединений халькогенидов металлов сложного состава. Например, халькогениды свинца, кадмия, меди и других металлов, а также твердые растворы замещения на их основе, полученные гидрохимической технологией осаждения, на протяжении десятилетий находят широкое применение в оптоэлектронике, сенсорной технике, солнечной энергетике.

Общепризнано, что развитие гидрохимической технологии осаждения пленок халькогенидов металлов тесно связано с работами кафедры физической и коллоидной химии УрФУ.

Широкое распространение в последние годы получил также метод газофазного химического осаждения (CVD). Процесс используется для получения высокочистых твердых материалов в индустрии тонкопленочных полупроводниковых слоев. Как правило, в процессе CVD подложка помещается в пары од-

ного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, формируют на поверхности подложки необходимое вещество. Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа. С помощью CVD-процесса производят материалы различных структур: монокристаллы, поликристаллы, аморфные тела и эпитаксиальные пленки широкого круга веществ.

Однако, несмотря на весомый вклад в разработку физико-химических основ рассматриваемых методов синтеза, внесенный различными научными школами, и полученные ими результаты, до настоящего времени в технологии преобладает рецептурно-экспериментальный подход. Для уменьшения объема экспериментальных исследований актуальным является прогнозирование условий осаждения халькогенидов металлов (выбор оптимального значения pH, начальной концентрации соли металла, типа халькогенизатора, вида и концентрации лигандов), а также образующихся при этом сопутствующих фаз.

Прогнозированием условий образования халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении исследователи занялись еще с момента широкого практического использования данного метода. Определенные успехи в этом направлении были достигнуты на основе предположений, что в основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селенокарбамида с солями металлов лежит либо реакция Me^{z+} с S^{2-} (Se^{2-})-ионами, образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов, либо процесс образования в системе тио-, селенокарбамидных комплексов металлов с их последующим разложением. Если учесть, что, согласно законам равновесной термодинамики, значения функций состояния системы не зависят от пути протекания процесса, а определяются лишь исходным и конечным состоянием системы, то процесс химического осаждения халькогенидов металлов удобнее представлять в рамках первого из приведенных выше механизмов в виде двух последовательных реакций – диссоциации тио-, селенокарбамида на сероводород (селеноводород) и цианамид и взаимодействия сульфид (селенид)-ионов с незакомплексованными ионами металла.

Это положение легло в основу термодинамического расчета осаждения халькогенидов металлов с помощью тиамидов, разработанного в УрФУ профессором Г. А. Китаевым с сотр. в конце 60-х гг. прошлого века. В дальнейшем этот подход был развит его учениками, обоснован экспериментально и успешно апробирован при синтезе многих халькогенидных соединений. Представленные в настоящем пособии четыре курсовые работы в целом базируются на его использовании для целенаправленного синтеза тонких пленок, важнейших для микро- и оптоэлектроники функциональных материалов халькогенидной природы. Разработанный подход позволяет до начала эксперимента надежно прогнозировать граничные условия и области образования халькогенида, цианамиды или гидроксида металла в зависимости от начальных условий процесса, используя при этом базовые термодинамические величины и константы.

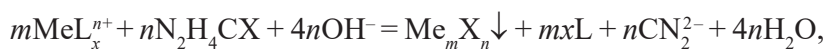
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ ХАЛЬКОГЕНИДА, ГИДРОКСИДА И ЦИАНАМИДА МЕТАЛЛА

1.1. Расчет граничных условий образования халькогенидов, гидроксидов и цианамидов металла при осаждении тио-, селенокарбамидом

Для осаждения и аналитического определения тяжелых металлов широко используются некоторые тио-, селеноамиды. Эти соединения привлекли внимание исследователей вследствие того, что в водных растворах они гидролизуются с отщеплением серо- или селеноводорода. Стоит отметить существенное преимущество тио-, селеноамидов: H_2S (H_2Se) и затем ионы S^{2-} (Se^{2-}) образуются непосредственно в растворе, что позволяет регулировать скорость реакции и полноту выделения халькогенидов металлов.

Заметим, что в отличие от тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ водный раствор селенокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ менее устойчив, особенно на свету. Это связано с тем, что $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ легко окисляется кислородом воздуха, в результате чего раствор краснеет за счет выделяющегося селена. Наиболее активно этот процесс протекает в нейтральных и щелочных средах, в то время как кислые растворы более устойчивы.

Осаждение халькогенидов металлов из растворов с тио- и селенокарбамидом можно представить в виде следующей химической реакции:



где m и n – стехиометрическое число атомов халькогена и металла в соединении соответственно; MeL_x^{n+} – комплексный ион металла; $\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}$ – халькогенизатор (тио- или селенокарбамид); Me_mX_n – труднорастворимый халькогенид металла; CN_2^{2-} – цианамид-ион.

При оценке условий образования индивидуальных халькогенидов металлов методом гидрохимического осаждения введем понятие граничных условий образования халькогенида металла, под которыми подразумевают минимальное содержание соли металла в растворе, которое соответствует началу процесса ее превращения в халькогенид.

В первом приближении в качестве критерия образования халькогенида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения используем равенство

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}, \quad (1.1)$$

где $\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – ионное произведение, т. е. произведение активностей незакомплексированной формы ионов металла Me^{n+} и халькогенид-иона X^{m-} ; $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – произведение растворимости твердой фазы халькогенида металла, являющееся при данной температуре постоянной величиной.

Известно, что для разбавленных и малорастворимых соединений можно принять коэффициенты активности ионов Me^{n+} и X^{m-} равными единице, тогда можно записать произведение растворимости через концентрации этих ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции $\text{Me}_m\text{X}_n \rightarrow m\text{Me}^{n+} + n\text{X}^{m-}$, в следующем виде:

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{X}^{m-}]_n^n = [\text{Me}^{n+}]_p^m [\text{X}^{m-}]_p^n, \quad (1.2)$$

где $[\text{Me}^{n+}]_n$, $[\text{X}^{m-}]_n$ и $[\text{Me}^{n+}]_p$, $[\text{X}^{m-}]_p$ – начальные и равновесные концентрации ионов металла и халькогена соответственно.

Концентрацию свободных (незакомплексированных) ионов металла $[\text{Me}^{n+}]$ можно рассчитать по формуле

$$[\text{Me}^{n+}] = \alpha_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Me}}, \quad (1.3)$$

где $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ – долевая концентрация свободных ионов металла; C_{Me} – суммарная (общая) концентрация металла в растворе.

Приведем выражение для определения $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$. Для этого в первую очередь необходимо представить общую концентрацию соли металла C_{Me} в виде суммы свободных и закомплексированных его ионов в растворе:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeL}_1^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_1)_x^{n+}] + [\text{MeL}_2^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_2)_y^{n+}] + \\ + [\text{MeL}_3\text{L}_4^{n+}] + \dots + [\text{Me}(\text{L}_3\text{L}_4)_z^{n+}] + \dots, \quad (1.4)$$

где x , y , z – число лигандов типа L_1 , L_2 , L_3 соответственно, входящее в комплексное соединение металла.

Используя определение константы нестойкости в случае обратимых реакций, запишем для одного из комплексов металла соотношение концентраций металла $[\text{Me}^{n+}]$ и лигандов к концентрации комплекса в растворе:

$$k_n = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_3] \cdot [\text{L}_4]}{[\text{MeL}_3\text{L}_4^{n+}]},$$

где k_n – константа нестойкости различных комплексных форм металла, справочная величина; L_3 , L_4 – концентрации свободных лигандов.

Отсюда выразим концентрацию комплексного иона металла в растворе:

$$[\text{MeL}_3\text{L}_4^{n+}] = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_3] \cdot [\text{L}_4]}{k_{\text{H}}} \quad (1.5)$$

Таким образом, подставляя уравнение (1.5) в общее уравнение суммарной концентрации металла в растворе (1.4), получим

$$\begin{aligned} C_{\text{Me}} = & [\text{Me}^{n+}] + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_1]}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_1} + \dots + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_1]^x}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_{1,2\dots x}} + \\ & + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_2]}{k_{\text{H}}(\text{L}_2)_1} + \dots + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_2]^y}{k_{\text{H}}(\text{L}_2)_{1,2\dots y}} + \\ & + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_3] \cdot [\text{L}_4]}{k_{\text{H}}(\text{L}_3)_1 \cdot k_{\text{H}}(\text{L}_4)_1} + \dots + \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}_3]^z \cdot [\text{L}_4]^z}{k_{\text{H}}(\text{L}_3)_{1,2\dots z} \cdot k_{\text{H}}(\text{L}_4)_{1,2\dots z}} + \dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

Еще раз обратимся к уравнению (1.2) для нахождения долевой концентрации свободных ионов металла в растворе:

$$\alpha_{\text{Me}^{n+}} = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{C_{\text{Me}}} \quad (1.7)$$

Определение $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ осуществляется на основе расчета ионных равновесий в конкретной системе, содержащей те или иные лиганды, с использованием констант нестойкости (констант образования) комплексных ионов и характеризует долю свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию с X^{2-} -ионами.

Подстановка в уравнение (1.7) выражения суммарной (общей) концентрации металла в растворе (1.6) дает равенство, характеризующее $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Me}^{n+}} &= \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}^{n+}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{L}_1]}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_1} + \dots + \frac{[\text{L}_1]^x}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_{1,2\dots x}}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}_1]}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_1} + \dots + \frac{[\text{L}_1]^x}{k_{\text{H}}(\text{L}_1)_{1,2\dots x}}} \end{aligned} \quad (1.8)$$

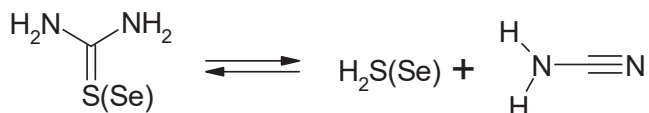
В общем виде уравнение (1.8) можно представить следующим образом:

$$\alpha_{\text{Me}^{n+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}]}{k_{\text{H}_1}} + \frac{[\text{L}]^2}{k_{\text{H}_2}} + \dots + \frac{[\text{L}]^x}{k_{\text{H}_{1,2\dots x}}}} \quad (1.9)$$

Использование различных по силе лигандов и изменение их концентрации позволяет регулировать количество свободных ионов металла в растворе.

Вернемся к уравнению (1.2), в котором использовалось равенство произведения растворимости халькогенида металла произведению концентрации свободных ионов металла $[Me^{n+}]$ и халькогенид-ионов $[X^{2-}]$. Первый множитель $[Me^{n+}]$ был рассмотрен выше, поэтому сейчас более подробно остановимся на втором $[X^{2-}]$.

Источником халькогенид-ионов в процессе осаждения халькогенидной фазы выступает тио- или селенокарбамид, при этом продуктами превращения на первом этапе будут серо-, селеноводород и цианамид:



Обратимый характер этой реакции применительно к разложению тиокарбамида был установлен Г. А. Китаевым и И. Т. Романовым. Константа равновесия процесса K_c может быть определена как

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{X}]_p [\text{H}_2\text{CN}_2]_p}{[\text{XГ}]_p}, \quad (1.10)$$

где $[\text{H}_2\text{X}]_p$, $[\text{H}_2\text{CN}_2]_p$, $[\text{XГ}]_p$ – равновесные концентрации серо-, селеноводородной кислоты, цианамид и тио-, селенокарбамида соответственно.

Оба продукта реакции (как серо-, селеноводородная кислота, так и цианамид) являются слабыми электролитами, т. е. в разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. С учетом этого константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид соответственно можно представить в следующем виде:

$$k_{\text{HX}^-}^1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HX}^-]}{[\text{H}_2\text{X}]}, \quad k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{X}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{X}]}, \quad (1.11)$$

$$k_{\text{HCN}_2^-}^1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCN}_2^-]}{[\text{H}_2\text{CN}_2]}, \quad k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{CN}_2^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CN}_2]}, \quad (1.12)$$

где $k_{\text{HX}^-}^1$, $k_{\text{HCN}_2^-}^1$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид по первой ступени соответственно; $k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2}$, $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид соответственно; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – концентрация ионов гидроксония, равная $1 \cdot 10^{-\text{pH}}$.

Из уравнений (1.11) и (1.12) видно, что халькогенид и цианамид-ионы лишь частично находятся в свободном (незакомплексованном) виде, поэтому суммар-

ные аналитические концентрации халькогенводорода (C_X) и цианамида ($C_{\text{ц}}$) в водном растворе тио-, селенокарбамида равны

$$C_X = [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}]$$

$$C_{\text{ц}} = [\text{H}_2\text{CN}_2] + [\text{HCN}_2^-] + [\text{CN}_2^{2-}]$$

Определение долевых концентраций различных форм серо-, селеноводорода и цианамида возможно как

$$\alpha_{\text{H}_2\text{X}} = \frac{[\text{H}_2\text{X}]}{C_X} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_X} \quad (1.13)$$

$$\alpha_{\text{HX}^-} = \frac{[\text{HX}^-]}{C_X} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HX}^-}^1}{\beta_X}$$

$$\alpha_{\text{X}^{2-}} = \frac{[\text{X}^{2-}]}{C_X} = \frac{k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2}}{\beta_X} \quad (1.14)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CN}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CN}_2]}{C_{\text{ц}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{ц}}} \quad (1.15)$$

$$\alpha_{\text{HCN}_2^-} = \frac{[\text{HCN}_2^-]}{C_{\text{ц}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1}{\beta_{\text{ц}}}$$

$$\alpha_{\text{CN}_2^{2-}} = \frac{[\text{CN}_2^{2-}]}{C_{\text{ц}}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}}{\beta_{\text{ц}}} \quad (1.16)$$

Уравнения (1.14) и (1.16) характеризуют долевые концентрации полностью диссоциированных форм серо-, селеноводорода ($\alpha_{\text{X}^{2-}}$) и цианамида ($\alpha_{\text{CN}_2^{2-}}$).

Отметим, что суммы долевых концентраций компонентов различных ступеней диссоциации халькогенводорода и цианамида равны единице:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{X}} + \alpha_{\text{HX}^-} + \alpha_{\text{X}^{2-}} = 1; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{CN}_2} + \alpha_{\text{HCN}_2^-} + \alpha_{\text{CN}_2^{2-}} = 1$$

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2X (β_X) или H_2CN_2 ($\beta_{\text{ц}}$) и pH, можно вычислить по соответствующим формулам:

$$\beta_X = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HX}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} \quad (1.17)$$

$$\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} \quad (1.18)$$

Учитывая, что при разложении тио-, селенокарбамида на серо-, селеноводород и цианамид, продукты образуются в эквимольных количествах, выполняется следующее равенство:

$$C_X = C_{\text{ц}} = C_0, \quad (1.19)$$

где C_0 – начальная концентрация тио-, селенокарбамида.

Оба продукта реакции, являясь двухосновными кислотами, в водном растворе способны к диссоциации. Принимая это во внимание, подставим в уравнение (1.10) выражения (1.13) и (1.15), а также учтем (1.19) и представим константу равновесия процесса разложения халькогенизатора в виде

$$K_C = \frac{[H_2X]_p \cdot [H_2CN_2]_p}{[XГ]_p} = \frac{C_X \cdot \alpha_{H_2X} \cdot C_{II} \cdot \alpha_{H_2CN_2}}{[XГ]_p} = \frac{C_0^2 \cdot [H_3O^+]^4}{[XГ]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{II}} \quad (1.20)$$

Из выражения (1.20) находим

$$C_0 = \frac{\sqrt{K_C \cdot [XГ]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{II}}}{[H_3O^+]^2}$$

Отсюда с учетом (1.14) и (1.16) можно определить аналитические концентрации халькогенид и цианамид-ионов:

$$\begin{aligned} [X^{2-}]_p &= \alpha_{X^{2-}} \cdot C_X = \frac{k_{H_2X}^{1,2}}{\beta_X} \cdot \frac{\sqrt{K_C \cdot [XГ]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{II}}}{[H_3O^+]^2} = \\ &= \frac{k_{H_2X}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [XГ]_p \cdot \frac{\beta_{II}}{\beta_X}} \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} [CN_2^{2-}]_p &= \alpha_{CN_2^{2-}} \cdot C_{II} = \frac{k_{H_2CN_2}^{1,2}}{\beta_{II}} \cdot \frac{\sqrt{K_C \cdot [XГ]_p \cdot \beta_X \cdot \beta_{II}}}{[H_3O^+]^2} = \\ &= \frac{k_{H_2CN_2}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [XГ]_p \cdot \frac{\beta_X}{\beta_{II}}} \end{aligned}$$

Из выражения (1.21) видно, что концентрация S^{2-} (Se^{2-})-ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 0.5 и существенно зависит от щелочности среды.

Введение соли металла в реакционную смесь приводит к смещению реакции разложения халькогенизатора в сторону образования труднорастворимого сульфида или селенида.

Подстановка в уравнение (1.2) $[Me^{n+}]_H$ из (1.3) и $[X^{2-}]_H$ из (1.21) дает выражение, характеризующее условия начала процесса образования твердой фазы халькогенида металла:

$$ПР_{Me_mX_n} = [Me^{n+}]_H^m [X^{m-}]_H^n = \alpha_{Me^{n+}}^m \cdot C_{Me}^m \cdot \left(\frac{k_{H_2X}^{1,2}}{[H_3O^+]^2} \cdot \sqrt{K_C \cdot [XГ]_H \cdot \frac{\beta_{II}}{\beta_X}} \right)^n \quad (1.22)$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе C_n , при которой возможно образование халькогенида металла. Уравнение (1.22) удобно представить в логарифмической форме:

$$\lg \Pi P_{Me_m X_n} = m \lg \alpha_{Me^{n+}} - m \lg C_n - n \lg k_{H_2X}^{1,2} + 2n \lg [H_3O^+] - 0.5n(\lg K_C - \lg [XГ]_n - \lg \beta_n + \lg \beta_x) \quad (1.23)$$

Решив уравнение (1.23) относительно начальной концентрации металла (C_n), получим окончательный вид уравнения для расчета условий образования твердой фазы халькогенида металла:

$$pC_n = \frac{1}{m} p\Pi P_{Me_m X_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(pk_{H_2X}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_n}{\beta_x} \right), \quad (1.24)$$

где p – показатель (отрицательный десятичный логарифм).

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (1.24) дает уравнения

$$pC_n = \frac{1}{2} p\Pi P_{Me_2X} - p\alpha_{Me^+} - \frac{1}{2} \left(pk_{H_2X}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_n}{\beta_x} \right) \quad (1.25)$$

$$pC_n = p\Pi P_{MeX} - p\alpha_{Me^{2+}} - \left(pk_{H_2X}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_n}{\beta_x} \right) \quad (1.26)$$

$$pC_n = \frac{1}{2} p\Pi P_{Me_2X_3} - p\alpha_{Me^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{H_2X}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_n}{\beta_x} \right) \quad (1.27)$$

Анализ выражений (1.25)–(1.27) показывает, что условия образования конкретного сульфида или селенида металла определяются величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: pH среды, концентрации халькогенизатора, начальной концентрации соли металла и устойчивости его комплексов с лигандами. Учитывая небольшой порядок величины и малый диапазон изменения в реальных системах концентрации халькогенизатора и соли металла (не более трех порядков: 0.001–1.0 моль/л), наибольшее влияние на процесс оказывают щелочность среды и природа лиганда. Значительное повышение pH раствора,

а также введение ряда сильных лигандов вообще может исключить формирование твердой фазы сульфида (селенида) металла из-за образования прочных комплексных соединений.

Из-за низкой растворимости большинства цианамидов и гидроксидов металлов, а также высокого уровня пересыщения по ним, создающегося в некоторых реакционных смесях, и в связи с возможным влиянием на ход процесса возникает необходимость в прогнозировании условий их образования.

Граничные условия образования цианамида металла определяются равенством

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{CN}_2^{2-}]_n^n$$

Уравнение для расчета условий образования цианамида металла выводим по аналогии с уравнением для расчета условий образования твердой фазы халькогенида металла. Таким образом, выражение в логарифмическом виде, решенное относительно C_n , запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} pC_n = \frac{1}{m} p\text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \\ - \frac{n}{m} \cdot \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_X}{\beta_{\text{II}}} \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (1.28) будет иметь вид соответственно

$$\begin{aligned} pC_n = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2\text{CN}_2} - p\alpha_{\text{Me}^+} - \frac{1}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_X}{\beta_{\text{II}}} \right) \\ pC_n = p\text{ПР}_{\text{MeCN}_2} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_X}{\beta_{\text{II}}} \right) \\ pC_n = \frac{1}{2} p\text{ПР}_{\text{Me}_2(\text{CN}_2)_3} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[\text{XГ}]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_X}{\beta_{\text{II}}} \right) \end{aligned}$$

Для гидроксидной фазы в качестве критерия ее образования в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения также выполняется следующее равенство:

$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = \text{ПИ}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{n+}]_n [\text{OH}^-]_n^n, \quad (1.29)$$

где $[\text{OH}^-]_n$ – концентрация гидроксид-ионов.

Выразим концентрацию гидроксид-ионов через константу автопротолиза воды K_w :

$$[\text{OH}^-]_n = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1.30)$$

Уравнение (1.29) после подстановки в него выражений (1.3) и (1.30) примет вид

$$\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = \alpha_{\text{Me}^{n+}} \cdot C_{\text{Me}} \cdot \left(\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^n \quad (1.31)$$

Уравнение (1.31) в логарифмическом виде, решенное относительно C_{H} , запишется следующим образом:

$$\text{p}C_{\text{H}} = \text{pПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - n\text{p}K_w + n\text{pH}_{\text{H}} \quad (1.32)$$

В качестве примера выражения (1.32) для одно-, двух- и трехвалентных металлов соответственно представлены ниже:

$$\text{p}C_{\text{H}} = \text{pПР}_{\text{MeOH}} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^+} - \text{p}K_w + \text{pH}_{\text{H}} \quad (1.33)$$

$$\text{p}C_{\text{H}} = \text{pПР}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{2+}} - 2\text{p}K_w + 2\text{pH}_{\text{H}} \quad (1.34)$$

$$\text{p}C_{\text{H}} = \text{pПР}_{\text{Me}(\text{OH})_3} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{3+}} - 3\text{p}K_w + 3\text{pH}_{\text{H}} \quad (1.35)$$

Уравнения (1.24), (1.28) и (1.32) достаточно полно описывают сложные гетерогенные процессы образования твердых фаз халькогенида, гидроксида и цианида металла с использованием тио-, селенокарбамида в качестве халькогенизаторов. Определение $\text{p}C_{\text{H}}$ по полученным уравнениям проводится с использованием термодинамических констант ($K_w, K_C, k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}, k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}, k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}, \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}, \text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n}, \text{ПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n}$) либо величин, зависящих от них ($\alpha_{\text{Me}^{n+}}, \beta_{\text{X}}, \beta_{\text{CN}}$). Поскольку значения приведенных констант являются справочными, то, задаваясь концентрациями тио-, селенокарбамида, значениями pH, видом и содержанием в растворе лигандов, несложно провести расчет, представив его графически в координатах $\text{p}C_{\text{H}} = f(\text{pH})$. Важно, что выведенные уравнения (1.28) и (1.32) оценивают возможность формирования также побочных продуктов – цианамидов и гидроксидов металлов соответственно, оказывающих значительное влияние как на механизм зарождения халькогенидной фазы, так и на ее структуру и электрофизические свойства.

1.2. Расчет граничных условий образования сульфида и гидроксида металла при осаждении тиацетамидом

Тиацетамид, как и тио- и селенокарбамид, относится к классу тиамидов. Он широко используется в аналитической практике для выделения и разделения многих элементов в виде сульфидов. Выбор тиацетамида в качестве халькогенизатора для получения сульфидов металлов обусловлен его подвержен-

ностью гидролизу в водных растворах с образованием сероводорода, что дало возможность применения тиаоацетамида в качестве альтернативы газообразному сероводороду.

Взаимодействие тиаоацетамида с ионами металлов может осуществляться в ходе двух типов процессов:

1) реакции взаимодействия ионов металла с сероводородом, выделившимся в результате гидролиза тиаоацетамида;

2) прямой реакции непосредственного взаимодействия ионов металла и тиаоацетамида с образованием сульфидов металлов.

Использование в качестве халькогенизатора тиаоацетамида позволяет получать с достаточной скоростью пленки сульфидов металлов в широком интервале рН и при различных температурах. Таким образом, появляется возможность регулирования структуры, состава, введения необходимых примесей в процессе осаждения сульфида и, следовательно, получения материалов с требуемыми электрофизическими свойствами. Также стоит отметить, что тиаоацетамид обладает уникальным свойством образовывать при осаждении сульфидов металлов пленки, менее загрязненные посторонними примесями, чем при осаждении газообразным сероводородом.

Осаждение сульфидов металлов из растворов, содержащих тиаоацетамид, можно представить в виде следующей химической реакции:



где CH_3CSNH_2 – халькогенизатор (тиаоацетамид); Me_mS_n – труднорастворимый сульфид металла.

Последующие расчеты выполняются по аналогии с расчетами из параграфа 1.1, в котором описывалось осаждение халькогенидов металлов из растворов, содержащих тиао- или селенокарбамид.

В качестве первого приближения образования сульфида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения используем равенство его произведения растворимости произведению концентрации свободных ионов металлов Me^{n+} и S^{2-} -ионов:

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{S}_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{S}^{2-}]_n^n = [\text{Me}^{n+}]_p^m [\text{S}^{2-}]_p^n \quad (1.36)$$

Напомним, что концентрация незакомплексованных (свободных) ионов металла $[\text{Me}^{n+}]$ может быть найдена из выражения (1.4) как произведение долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ и суммарной (общей) концентрации металла в растворе. При этом $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ определяется по формуле (1.9) с использованием справочных величин (констант нестойкости различных комплексных форм металла k_n) и заданной концентрации лигандов $[\text{L}]$.

Для получения сульфидов металлов источником сульфид-ионов будет выступать тиацетамид, который претерпевает следующие превращения:



Для удобства будем использовать следующие сокращения: HAc – уксусная кислота CH_3COOH , Ac^- – ацетат-ион CH_3COO^- , TAA – тиацетамид CH_3CSNH_2 .

С учетом принятых сокращений константа равновесия процесса (K_c) равна

$$K_c = \frac{[\text{HAc}]_p \cdot [\text{NH}_3]_p \cdot [\text{H}_2\text{S}]_p}{[\text{TAA}]_p} \quad (1.37)$$

Гидроксид аммония, сероводородная и уксусная кислоты являются слабыми электролитами. С учетом констант их ионизации, а также принимая во внимание, что при разложении тиацетамида на сероводород, уксусную кислоту и аммиак продукты образуются в эквимольных количествах и равны C_0 , формулу для константы равновесия процесса (1.37) можно записать в виде

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{HAc}]_p \cdot [\text{NH}_3]_p \cdot [\text{H}_2\text{S}]_p}{[\text{TAA}]_p} = \frac{C_0^3 \cdot \alpha_s \cdot \alpha_{\text{HAc}} \cdot \alpha_{\text{NH}_3}}{[\text{TAA}]_p} = \\ &= \frac{C_0^3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{TAA}]_p \cdot \beta_s \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}} \end{aligned} \quad (1.38)$$

Показатели, связывающие константы ионизации H_2S (β_s), HAc (β_{HAc}), NH_4OH (β_{NH_3}) и pH, определяются по формулам

$$\beta_s = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}, \quad (1.39)$$

$$\beta_{\text{HAc}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAc}}^1, \quad (1.40)$$

$$\beta_{\text{NH}_3} = [\text{OH}^-] + k_{\text{NH}_3}^1 = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + k_{\text{NH}_3}^1, \quad (1.41)$$

где K_w – константа автопротолиза воды.

Выразив уравнение (1.38) через K_w , получим

$$K_c = \frac{C_0^3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w}{[\text{TAA}]_p \cdot \beta_s \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}} \quad (1.42)$$

Из уравнения (1.42) легко выразить C_0 :

$$C_0 = \left(\frac{K_c \cdot [\text{TAA}]_p \cdot \beta_s \cdot \beta_{\text{HAc}} \cdot \beta_{\text{NH}_3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_w} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.43)$$

С учетом того что C_0 фактически равно C_S , содержание в растворе сульфид-ионов может быть рассчитано через их долевую концентрацию из выражения

$$[S^{2-}]_p = \alpha_{S^{2-}} C_S = \frac{k_{H_2S}^{1,2}}{\beta_S} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [TAA]_p \cdot \beta_S \cdot \beta_{HAc} \cdot \beta_{NH_3}}{[H_3O^+]^2 \cdot K_w} \right)^{\frac{1}{3}} =$$

$$= k_{H_2S}^{1,2} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [TAA]_p \cdot \beta_{HAc} \cdot \beta_{NH_3}}{[H_3O^+]^2 \cdot K_w \cdot \beta_S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.44)$$

Из выражения (1.44) видно, что концентрация S^{2-} -ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 1/3.

Так же как и при осаждении халькогенидов металлов из растворов тио-, селенокарбамида, введение соли металла в реакционную ванну приводит к смещению реакции разложения тиацетамида в сторону образования труднорастворимого сульфида.

Подстановка в уравнение (1.36) $[Me^{n+}]_H$ из (1.3) и $[S^{2-}]_H$ из (1.44) дает выражение, характеризующее условия начала процесса образования твердой фазы сульфида металла:

$$PP_{Me_m S_n} = [Me^{n+}]_H^m \cdot [S^{2-}]_H^n =$$

$$= \alpha_{Me^{n+}}^m \cdot C_{Me}^m \cdot \left(k_{H_2S}^{1,2} \cdot \left(\frac{K_C \cdot [TAA]_H \cdot \beta_{HAc} \cdot \beta_{NH_3}}{[H_3O^+]^2 \cdot K_w \cdot \beta_S^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^n \quad (1.45)$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе C_H , при которой возможно образование халькогенида металла. Уравнение (1.45) удобно представить в логарифмической форме, решив его относительно C_H :

$$pC_H = \frac{1}{m} pPP_{Me_m S_n} - p\alpha_{Me^{n+}} -$$

$$- \frac{n}{m} \left(pk_{H_2S}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[TAA]_H + p\beta_{HAc} + p\beta_{NH_3} - 2p\beta_S) \right) \quad (1.46)$$

Для одно-, двух- и трехвалентных металлов логарифмическое выражение (1.46) примет вид

$$pC_H = \frac{1}{2} pPP_{Me_2 S} - p\alpha_{Me^{+}} -$$

$$- \frac{1}{2} \left(pk_{H_2S}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[TAA]_H + p\beta_{HAc} + p\beta_{NH_3} - 2p\beta_S) \right) \quad (1.47)$$

$$pC_n = pPP_{MeS} - p\alpha_{Me^{2+}} - \left(pk_{H_2S}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[TAA]_n + p\beta_{HAc} + p\beta_{NH_3} - 2p\beta_s) \right) \quad (1.48)$$

$$pC_n = \frac{1}{2} pPP_{Me_2S_3} - p\alpha_{Me^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{H_2S}^{1,2} + \frac{1}{3} (pK_C - pK_w - 2pH + p[TAA]_n + p\beta_{HAc} + p\beta_{NH_3} - 2p\beta_s) \right) \quad (1.49)$$

Анализ выражений (1.47)–(1.49) показывает, что по аналогии с осаждением тио-, селенокарбамидом условия образования сульфида металла из растворов ТАА будут определяться величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: pH среды, концентрацией тиацетамида, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. При этом наибольшее влияние на процесс будут оказывать щелочность среды и природа лиганда.

Большинство гидроксидов металлов, образование которых возможно при осаждении сульфидов металлов тиацетамидом, оказывают влияние на ход процесса, в связи с этим возникает необходимость в прогнозировании условий их образования.

Вывод уравнения для прогнозирования условий образования гидроксида металла подробно показан в предыдущем разделе при осаждении халькогенидов металлов тио-, селенокарбамидом. Это выражения (1.33)–(1.36).

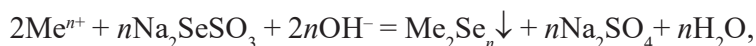
1.3. Расчет граничных условий образования селенида и гидроксида металла при осаждении селеносульфатом натрия

Растворы селеносульфатов устойчивы в щелочных растворах только в присутствии значительного количества SO_3^{2-} -ионов, сдвигающих равновесие реакции $Na_2SO_3 + Se \leftrightarrow Na_2SeSO_3$ вправо. Введение ионов H^+ в раствор селеносульфата приводит к его разрушению с образованием коллоидного селена Se и HSO_3^- -иона. Отсюда селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 получали путем растворения аморфного селена в растворе сульфита натрия Na_2SO_3 при температуре 363 К в сильнощелочной среде (pH = 10.5–11.5). Приготовленный таким образом раствор халькогенизатора хранился в сосуде со стеклянной притертой пробкой со шлифом и был устойчив во времени.

Широкое распространение селеносульфатный способ получения селенидов металлов получил еще в 1864 г., когда В. Ратке показал возможность образования селенида кадмия при сливании растворов сульфата кадмия и селено-

сульфата натрия. Этот способ получил дальнейшее развитие во многих работах ученых, которые направили свои исследования на изучение влияния различных факторов (температуры, кислотности реакционной смеси, скорости осаждения) на процесс синтеза селенидов металлов.

Осаждение селенидов металлов из растворов селеносульфата натрия (СС) можно представить в виде следующей химической реакции:



где Na_2SeSO_3 – халькогенизатор; Me_2Se_n – труднорастворимый селенид металла.

За основу последующих преобразований была принята методика, выполнения расчетов для определения граничных условий осаждения халькогенидов металлов из растворов, содержащих тио- или селенокарбамид (см. параграф 1.1).

В качестве критерия образования селенида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения в первом приближении справедливо равенство его произведения растворимости произведению концентрации свободных ионов металлов Me^{n+} и Se^{2-} -ионов:

$$IP_{Me_mSe_n} = [Me^{n+}]_n^m [Se^{2-}]_n^n = [Me^{n+}]_p^m [Se^{2-}]_p^n \quad (1.50)$$

Концентрация незакомплексованных (свободных) ионов металла $[Me^{n+}]$ может быть найдена из выражения (1.3) как произведение долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\alpha_{Me^{n+}}$ и суммарной концентрации металла в растворе C_{Me} .

Поставщиком селенид-ионов для получения селенидов металлов служит селеносульфат натрия, который претерпевает следующие превращения:



Константа равновесия процесса разложения селеносульфата (K_c) может быть определена как

$$K_c = \frac{[H_2Se]_p \cdot [SO_4^{2-}]_p}{[SeSO_3^{2-}]_p [H_2O]} \quad (1.51)$$

Так как коэффициент активности воды равен 1, в дальнейших формулах концентрацию воды можно исключить.

Так же как и сероводородная кислота, селеноводородная является слабым электролитом. Исходя из этого, константы ионизации H_2Se можно представить в следующем виде:

$$k_{HSe^-}^1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HSe^-]}{[H_2Se]} \quad k_{H_2Se}^{1,2} = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [Se^{2-}]}{[H_2Se]} \quad (1.52)$$

Из уравнений (1.52) видно, что селенид-ионы лишь частично находятся в свободном (незакомплексованном) виде, поэтому суммарная аналитическая концентрация селена C_{Se} в водном растворе селеносульфата натрия равна

$$C_{\text{Se}} = [\text{H}_2\text{Se}] + [\text{HSe}^-] + [\text{Se}^{2-}]$$

Долевые концентрации различных форм селеноводорода определяются аналогично сероводороду, образующемуся при разложении тиацетамида:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{Se}} = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]}{C_{\text{Se}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\beta_{\text{Se}}} \quad (1.53)$$

$$\alpha_{\text{HSe}^-} = \frac{[\text{HSe}^-]}{C_{\text{Se}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HSe}^-}^1}{\beta_{\text{Se}}}$$

$$\alpha_{\text{Se}^{2-}} = \frac{[\text{Se}^{2-}]}{C_{\text{Se}}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{\beta_{\text{Se}}}$$

Из приведенных уравнений следует, что сумма долевых концентраций различных форм селеноводорода равна 1.

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2Se (β_{Se}) и pH, можно определить по формуле

$$\beta_{\text{Se}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HSe}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}$$

Отметим, что при разложении селеносульфата натрия селеноводород и сульфат-ионы образуются в эквимольных количествах, т. е. выполняется следующее равенство:

$$C_{\text{Se}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_0$$

Подставим в уравнение (1.52) выражение (1.53) и представим константу равновесия процесса разложения СС в виде

$$K_{\text{C}} = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]_{\text{p}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{p}}}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{p}}} = \frac{C_0^2 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{Se}}}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{p}}} = \frac{C_0^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{p}} \cdot \beta_{\text{Se}}} \quad (1.54)$$

Из выражения (1.54) определим

$$C_0 = \frac{\sqrt{K_{\text{C}} \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{p}} \cdot \beta_{\text{Se}}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Отсюда можно записать аналитическую концентрацию селенид-ионов:

$$\begin{aligned}
 [\text{Se}^{2-}]_p &= \alpha_{\text{Se}^{2-}} \cdot C_0 = \frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{\beta_{\text{Se}}} \cdot \frac{\sqrt{K_C \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p \cdot \beta_{\text{Se}}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \\
 &= \frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \sqrt{\frac{K_C \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p}{\beta_{\text{Se}}}}
 \end{aligned} \quad (1.55)$$

Из выражения (1.55) видно, что концентрация Se^{2-} -ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 0.5, а также зависит от щелочности среды.

Так же как и в предыдущих расчетах, введение соли металла приводит к смещению реакции разложения селеносульфата натрия в сторону образования труднорастворимого селенида.

Подстановка в уравнение (1.50) $[\text{Me}^{n+}]_n$ из (1.3) и $[\text{Se}^{2-}]_n$ из (1.55) дает выражение, характеризующее условия начала образования твердой фазы селенида металла:

$$\begin{aligned}
 \text{ПП}_{\text{Me}_m\text{Se}_n} &= [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{Se}^{2-}]_n^n = \\
 &= \alpha_{\text{Me}^{n+}}^m \cdot C_{\text{Me}}^m \cdot \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \sqrt{\frac{K_C \cdot [\text{SeSO}_3^{2-}]_p}{\beta_{\text{Se}}}} \right)^n
 \end{aligned} \quad (1.56)$$

При этом величина C_{Me} принимает значение той минимальной концентрации металла в растворе C_n , при которой возможно образование селенида металла. Уравнение (1.56) удобно представить в логарифмической форме, решив его относительно C_n :

$$\begin{aligned}
 \text{p}C_n &= \frac{1}{m} \text{pPP}_{\text{Me}_m\text{Se}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \\
 &- \frac{n}{m} \cdot \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + \frac{1}{2} \text{p}K_C - \text{pH} + \frac{1}{2} \text{p}[\text{SeSO}_3^{2-}]_n - \frac{1}{2} \text{p}\beta_{\text{Se}} \right)
 \end{aligned} \quad (1.57)$$

Выражения для расчета минимальной концентрации соли металла в растворе для одно-, двух- и трехвалентных металлов представлены ниже:

$$\begin{aligned}
 \text{p}C_n &= \frac{1}{2} \text{pPP}_{\text{Me}_2\text{Se}} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{+}} - \\
 &- \frac{1}{2} \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + \frac{1}{2} \text{p}K_C - \text{pH} + \frac{1}{2} \text{p}[\text{SeSO}_3^{2-}]_n - \frac{1}{2} \text{p}\beta_{\text{Se}} \right)
 \end{aligned} \quad (1.58)$$

$$pC_n = pPP_{MeSe} - p\alpha_{Me^{2+}} - \left(pk_{H_2Se}^{1,2} + \frac{1}{2}pK_C - pH + \frac{1}{2}p[SeSO_3^{2-}]_n - \frac{1}{2}p\beta_{Se} \right) \quad (1.59)$$

$$pC_n = \frac{1}{2}pPP_{Me_2Se_3} - p\alpha_{Me^{3+}} - \frac{3}{2} \left(pk_{H_2Se}^{1,2} + \frac{1}{2}pK_C - pH + \frac{1}{2}p[SeSO_3^{2-}]_n - \frac{1}{2}p\beta_{Se} \right) \quad (1.60)$$

Анализ выражений (1.60)–(1.62) показывает, что, вне зависимости от используемого халькогенизатора, условия образования сульфида металла из растворов, содержащих селеносульфат натрия, будут определяться величиной и соотношением четырех основных факторов процесса: pH среды, концентрацией тиоацетамида, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. При этом наибольшее влияние на процесс будут оказывать щелочность среды и природа лиганда.

Отметим, что в селеносульфатной ванне образуется только одна примесная фаза (гидроксид металла), а не две (гидроксид и цианамид), как в случае получения халькогенидов металлов из растворов, содержащих тио- или селенокарбамид. Поскольку гидроксиды металлов оказывают влияние на процесс осаждения тонких пленок селенидов металлов, то актуальна возможность прогнозирования условий их образования, расчет которых может быть выполнен с использованием логарифмического уравнения (1.32), решенного относительно C_n : $pC_n = pPP_{Me(OH)_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - npK_w + npH_n$.

1.4. Пример выполнения расчета граничных условий образования твердой фазы CdS при осаждении тиокарбамидом

Определение граничных условий образования селенидов металлов при использовании селенокарбамида будет осуществляться аналогичным образом.

При расчете базируемся на равенстве произведения растворимости сульфида металла ионному произведению начальных концентраций ионов металла и серы.

Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфида кадмия проводим из системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – тиокарбамид» при следующих исходных концентрациях компонентов, моль/л: $[CdCl_2] = 0.04$; $[NH_4OH] = 2.0$; $[N_2H_4CS] = 0.4$.

Образующиеся комплексные соединения в используемой реакционной смеси приведены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

**Исходные данные для расчета граничных условий
гидрохимического осаждения CdS , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCN_2 при осаждении тиокарбамидом**

Соединение (комплексный ион)	pПР	$\text{p}k_{\text{н}}$	$k_{\text{н}}$
CdNH_3^{2+}	—	2.51	$k_{\text{н1}} = 3.09 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	—	4.47	$k_{\text{н2}} = 3.39 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	—	5.77	$k_{\text{н3}} = 1.70 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	—	6.56	$k_{\text{н4}} = 2.75 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	—	6.26	$k_{\text{н5}} = 5.50 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	—	4.56	$k_{\text{н6}} = 2.75 \cdot 10^{-5}$
CdOH^+	—	3.92	$k_{\text{н7}} = 6.76 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	13.66	7.65	$k_{\text{н8}} = 4.68 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}(\text{OH})_3^-$	—	8.70	$k_{\text{н9}} = 9.55 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	—	8.65	$k_{\text{н10}} = 2.24 \cdot 10^{-9}$
CdS	27.8	—	—
CdCN_2	14.10	—	—

Проведем расчет $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ – долевой концентрации незакомплексованных ионов Cd^{2+} , способных вступить в химическую реакцию с S^{2-} -ионами.

Для этого используем выражение (1.9):

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}]}{k_{\text{н1}}} + \frac{[\text{L}]^2}{k_{\text{н2}}} + \dots + \frac{[\text{L}]^x}{k_{\text{н1,2...x}}}}$$

Для заданной системы выражение принимает вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{k_{\text{н1}}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^2}{k_{\text{н2}}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^3}{k_{\text{н3}}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^4}{k_{\text{н4}}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^5}{k_{\text{н5}}} + \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^6}{k_{\text{н6}}} + \frac{1}{\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{н7}}} + \frac{K_w^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot k_{\text{н8}}} + \frac{K_w^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 \cdot k_{\text{н9}}} + \frac{K_w^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot k_{\text{н10}}}}},$$

где K_w – константа автопротолиза воды, равная $1 \cdot 10^{-14}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – концентрация ионов гидроксония, равная $1 \cdot 10^{-\text{pH}}$.

Для рассматриваемой системы при $\text{pH} = 8$ выражение примет вид

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{3.09 \cdot 10^{-3}} + \frac{2^2}{3.39 \cdot 10^{-5}} + \frac{2^3}{1.70 \cdot 10^{-6}} + \frac{2^4}{2.75 \cdot 10^{-7}} + \frac{2^5}{5.50 \cdot 10^{-7}} + \frac{2^6}{2.75 \cdot 10^{-5}} + \frac{1}{\frac{10^{-14}}{10^{-8} \cdot 6.76 \cdot 10^{-5}} + \frac{(10^{-14})^2}{(10^{-8})^2 \cdot 4.68 \cdot 10^{-9}} + \frac{(10^{-14})^3}{(10^{-8})^3 \cdot 9.55 \cdot 10^{-10}} + \frac{(10^{-14})^4}{(10^{-8})^4 \cdot 2.24 \cdot 10^{-9}}} = 8.10 \cdot 10^{-9}}$$

Для последующих расчетов необходимо вычислить отрицательный логарифм долевых концентраций незакомплексованных ионов кадмия:

$$\text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = -\lg(\alpha_{\text{Cd}^{2+}})$$

Показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации H_2S (β_s) и H_2CN_2 ($\beta_{\text{ц}}$) с pH , можно вычислить по формулам (1.17) и (1.18) соответственно:

$$\beta_s = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HS}^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}$$

$$\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot k_{\text{HCN}_2^-}^1 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$$

Ниже приведен пример расчета показателей β_s и $\beta_{\text{ц}}$ для $\text{pH} = 8$, при этом использовали следующие константы ионизации: $k_{\text{HS}^-}^1 = 1.0 \cdot 10^{-7}$; $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 1.32 \cdot 10^{-20}$; $k_{\text{HCN}_2^-}^1 = 4.7 \cdot 10^{-11}$; $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} = 3.02 \cdot 10^{-22}$.

$$\beta_s = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 1.0 \cdot 10^{-7} + 1.32 \cdot 10^{-20} = 1.1 \cdot 10^{-15}$$

$$\text{p}\beta_s = -\lg(\beta_s) = -\lg(1.1 \cdot 10^{-15}) = 14.96$$

Показатель, связывающий ступенчатую константу ионизации H_2CN_2 ($\beta_{\text{ц}}$) и pH , будет равен

$$\beta_{\text{ц}} = [10^{-8}]^2 + [10^{-8}] \cdot 4.7 \cdot 10^{-11} + 3.02 \cdot 10^{-22} = 1.0 \cdot 10^{-16}$$

$$\text{p}\beta_{\text{ц}} = -\lg(\beta_{\text{ц}}) = -\lg(1.0 \cdot 10^{-16}) = 16.00$$

Для определения граничных условий образования сульфида и цианамиды кадмия потребуется вычислить соотношения $\text{p}\beta_{\text{ц}}/\text{p}\beta_s$ и $\text{p}\beta_s/\text{p}\beta_{\text{ц}}$ для $\text{pH} = 8$ соответственно: $\text{p}\beta_{\text{ц}}/\text{p}\beta_s = \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\beta_s = 16.00 - 14.96 = 1.04$. Очевидно, что соотношение $\text{p}\beta_s/\text{p}\beta_{\text{ц}}$ будет равно -1.04 .

Полученные результаты заносим в табл. 1.2.

Для расчета граничных условий образования сульфида кадмия используем уравнение (1.26):

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{CdS}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} - 2pH_{\text{H}} + \frac{1}{2}pK_{\text{C}} + \frac{1}{2}p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{с}}} \right)$$

Т а б л и ц а 1.2

**Результаты расчета долевых концентраций
незакомплексованных ионов кадмия и показателей $\beta_{\text{с}}$ и $\beta_{\text{ц}}$**

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$\beta_{\text{с}}$	$p\beta_{\text{с}}$	$\beta_{\text{ц}}$	$p\beta_{\text{ц}}$	$p\beta_{\text{ц}}/p\beta_{\text{с}}$
8	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$8.10 \cdot 10^{-9}$	8.09	$1.1 \cdot 10^{-15}$	14.96	$1.0 \cdot 10^{-16}$	16.00	1.04

Для системы «хлорид кадмия – гидроксид аммония – тиокарбамид» помимо найденных величин использовались справочные величины (константа разложения тиокарбамида $pK_{\text{C}} = 22.48$ и константа ионизации сероводорода $pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} = 19.88$). Таким образом, при $pH = 8$ значение pC_{H} равно

$$pC_{\text{H}} = 27.8 - 8.09 - (19.88 - 2 \cdot 8 + 1/2 \cdot 22.48 + 1/2 \cdot p[0.4] + 1/2 \cdot 1.04) = 3.87$$

Граничные условия образования цианамида кадмия определяются по уравнению (1.28):

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{CdCN}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - \left(pk_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2} - 2pH_{\text{H}} + \frac{1}{2}pK_{\text{C}} + \frac{1}{2}p[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{с}}}{\beta_{\text{ц}}} \right)$$

Для рассчитываемой системы при $pH = 8$ значение pC_{H} для цианамида кадмия равно

$$pC_{\text{H}} = 14.10 - 8.09 - (21.52 - 2 \cdot 8 + 1/2 \cdot 22.48 + 1/2 \cdot p[0.4] + 1/2 \cdot (-1.04)) = -10.43$$

Граничные условия образования гидроксидной фазы можно определить из выражения (1.34):

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{Cd(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - 2pK_{\text{w}} + 2pH_{\text{H}}$$

Напомним, что отрицательный логарифм константы автопротолиза воды равен 14. При $pH = 8$ значение pC_{H} для гидроксида кадмия равно

$$pC_{\text{H}} = 13.66 - 8.09 - 2 \cdot 14 + 2 \cdot 8 = -6.43$$

Найденные значения для граничных условий образования сульфида, цианамида и гидроксида кадмия заносим в табл. 1.3.

Т а б л и ц а 1.3

Результаты расчета pC_{H} сульфида, цианамида и гидроксида кадмия

pH	$pC_{\text{H}}(\text{CdS})$	$pC_{\text{H}}(\text{CdCN}_2)$	$pC_{\text{H}}(\text{Cd(OH)}_2)$
8	3.87	-10.43	-6.43

Результаты расчетов ионных равновесий в реакционной смеси в интервале $\text{pH} = 8\text{--}14$ представлены на рис. 1.1 в виде графической зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$, характеризующей граничные условия образования CdS , CdCN_2 и $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

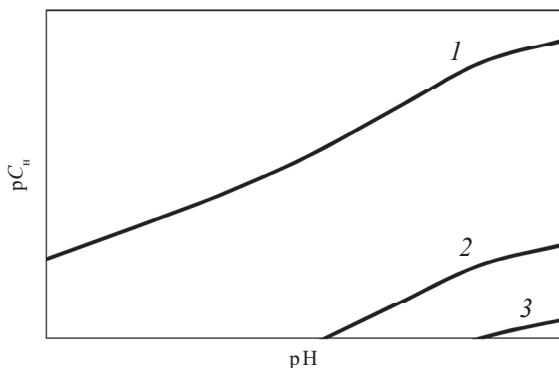


Рис. 1.1. Граничные условия образования твердой фазы CdS (1), $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (2) и CdCN_2 (3) в системе $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при 298 К. Расчет выполнен при $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.4$ моль/л и $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2.0$ моль/л

Найденные из уравнений (1.26), (1.28) и (1.34) граничные условия образования сульфида, цианамид и гидроксида кадмия позволяют найти область их формирования, разумеется, в соответствии с принятой гипотезой об обратимом характере разложения тиокарбамида на сероводород и цианамид. Как видно из рис. 1.1, введение в реакционную систему гидроксида аммония и халькогенизатора в количестве 2.0 и 0.4 моль/л соответственно способствует образованию сульфида кадмия при pH больше 6. Образование $\text{Cd}(\text{OH})_2$ возможно при $\text{pH} = 11\text{--}14$. Следует отметить, что гидроксидная фаза ответственна за прочность сцепления пленки сульфида кадмия при химическом осаждении. При заданных условиях также возможно образование цианамид кадмия при $\text{pH} > 12$.

1.5. Учет кристаллизационного фактора при образовании халькогенидов металлов

Экспериментально установлено, что найденные начальные концентрации солей металлов, обеспечивающие визуально определяемое образование твердой фазы соответствующих халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении, отличаются от рассчитанных по уравнениям (1.28), (1.48) и (1.57) на 3–6 порядков, что для практических задач не может считаться удовлетворительным. Основная причина этих расхождений заключается в том, что зарождение и устойчивое формирование твердой фазы возможно лишь при образовании и последующем росте зародышей критического размера, для возникновения которых необходима определенная степень пересыщения по халькогениду

металла. Иначе говоря, ионное произведение в момент появления твердой фазы халькогенида металла должно превышать его произведение растворимости:

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} \gg \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$$

Превышение ПИ над ПР, обеспечивающее дальнейший рост твердой фазы в зависимости от условий проведения процесса, может достигать нескольких порядков. Таким образом, учет степени пересыщения при нахождении граничных условий позволяет приблизить расчетные значения начальной концентрации соли металла к экспериментальным значениям.

Известно, что критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса зародыша соотношением Томсона–Оствальда:

$$\ln \Delta_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}, \quad (1.61)$$

где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения; σ – удельная поверхностная энергия на границе фаз, Дж/м²; $V_{\text{М}}$ – молярный объем осаждаемой фазы, м³/моль; R – газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль · К); T – температура, К; $r_{\text{кр}}$ – радиус зародыша критического размера, м.

Очевидно, что учет степени пересыщения при определении условий образования твердой фазы халькогенидов металлов позволяет значительно повысить точность прогнозов. Логично в связи с этим заменить в уравнениях (1.24), (1.48) и (1.57) рПР на рПР · $\Delta_{\text{кр}}$, где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения в системе по халькогениду металла. Критическое пересыщение может быть найдено из уравнения (1.61). После логарифмирования и упрощения получим

$$\text{p}\Delta_{\text{кр}} = \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}$$

В результате уравнения, позволяющие рассчитать граничные условия образования халькогенида металла при осаждении тиио-, селенокарбамидом (1.24), тииоацетамидом (1.48) или селеносульфатом натрия (1.57), соответственно будут иметь вид

$$\begin{aligned} \text{p}C_{\text{H}} = & \frac{1}{m} \text{pПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{m} \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{X}}^{1,2} - 2\text{pH}_{\text{H}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{C}} + \frac{1}{2} \text{p}[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} \text{p} \frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_{\text{X}}} \right) - \\ & - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}} \\ \text{p}C_{\text{H}} = & \frac{1}{m} \text{pПР}_{\text{Me}_m\text{S}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \\ & - \frac{n}{2} \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{3} (\text{p}K_{\text{C}} - \text{p}K_{\text{w}} - 2\text{pH} + \text{p}[\text{TAA}]_{\text{H}} + \text{p}\beta_{\text{HAc}} + \text{p}\beta_{\text{NH}_3} - 2\text{p}\beta_{\text{S}}) \right) - \\ & - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{М}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}} \end{aligned}$$

$$pC_n = \frac{1}{m} pPP_{Me_m Se_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \\ - \frac{n}{2} \left(pk_{H_2Se}^{1,2} + \frac{1}{2} pK_C - pH + \frac{1}{2} p[SeSO_3^{2-}]_n - \frac{1}{2} p\beta_{Sc} \right) - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r_{кр}}$$

Проанализируем введенные с последним слагаемым в уравнениях величины с количественной точки зрения. Известно, что поверхность халькогенидов металлов характеризуется относительно большой величиной избыточной поверхностной энергии, находящейся в пределах $0.5\text{--}3.0 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$. Примем во внимание, что из-за адсорбционных процессов на межфазной границе «жидкость – твердое» эти величины в зависимости от кристаллографических граней роста снижаются на 25–50 %. Что касается значений $r_{кр}$, то здесь ситуация более сложная с точки зрения его значения. Известно, что процесс зарождения твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении может идти как по гомогенному, так и по гетерогенному механизмам. Вклад того или иного механизма в существенной степени определяется возможностью или невозможностью реализации в системе так называемой гидроксидной схемы зародышеобразования, при которой частицы гидроксидов металлов в растворе выступают в качестве ядер конденсации твердой фазы халькогенидов металлов. Таким путем реализуется гетерогенный механизм зародышеобразования. При отсутствии в растворе ядер конденсации, в качестве которых выступает фаза гидроксида металла, зародышеобразование происходит по гомогенному механизму, требующему более значительных пересыщений. Тем самым характер механизма зарождения новой фазы будет оказывать существенное влияние на граничные условия образования сульфидов и селенидов металлов.

Проведенные расчеты условий образования гидроксидов свинца, кадмия, цинка, олова, ртути, серебра, меди, а также экспериментальные данные показывают, что если образование сульфидов и селенидов серебра и меди в исследуемых системах из-за неустойчивого характера гидроксидов этих металлов практически всегда происходит по гомогенному механизму, то для большинства других металлов, образующих более прочные гидроксиды, реализуется процесс гетерогенного зародышеобразования. Можно также принять во внимание возможность гомогенного механизма этого процесса для приведенных халькогенидов металлов в присутствии сильных лигандов. Подобными примерами являются образование сульфида свинца в сильнощелочной среде, халькогенидов цинка и кадмия в присутствии трилона Б, когда образования фазы гидроксида металла из-за сильно закомплексованных ионов металлов не происходит.

Для условий гетерогенного зародышеобразования халькогенидов металлов (например, PbS , CdS , $PbSe$), когда реализуется гидроксидная схема этого процесса, установленные значения $\Delta_{кр}$ находятся в диапазоне от $1.1 \cdot 10^4$ до $3.3 \cdot 10^3$, а найденные по ним величины критических радиусов составляют $(3.2\text{--}3.8) \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

Заметим, что структурные, электрические и оптические свойства халькогенидов металлов зависят от условий проведения процесса, в частности, влияния природы лиганда, температуры, материала подложки и условий зарождения. При возникновении на подложке зародыша критического размера он может иметь различную кристаллографическую ориентацию относительно подложки, причем каждая кристаллографическая ориентация характеризуется своей избыточной поверхностной энергией σ (поверхностным натяжением) на границе раздела фаз «жидкость – твердое».

Необходимо отметить, что величины избыточной поверхностной энергии сульфидов металлов на границе «твердая фаза – раствор» σ для различных граней микрокристаллов могут существенно различаться. Так, сульфид кадмия в структуре сфалерита, растущий гранями (100), (111), обладает избыточной поверхностной энергией соответственно 1.39 и 0.9 Дж/м², а для сульфида свинца, полученного из наиболее универсальной, широко применяемой исследователями плюмбитной системы, эта величина для граней (111), (110), (1010) соответственно равна 1.19; 1.07; 1.97 Дж/м². В связи с этим можно предположить, что подстановка различных значений поверхностной энергии сульфидов металлов σ , соответствующих той или иной кристаллографической грани, требует изменения начальной концентрации соли C_n для обеспечения критического пересыщения $\Delta_{кр}$, что, в свою очередь, оказывает влияние на морфологию осаждаемых пленок. Наибольшую вероятность возникновения имеют зародыши с наименьшей энергией границы раздела «зародыш – подложка», что наглядно демонстрирует рис. 1.2.

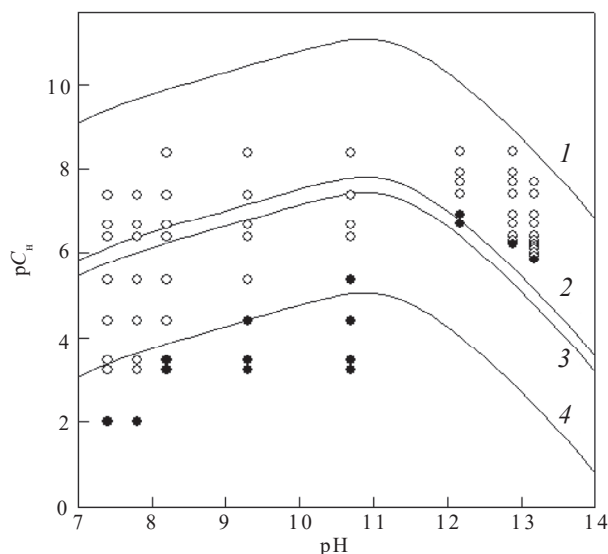


Рис. 1.2. Граничные условия образования PbS в системе PbAc₂-NaOH-N₂H₄CS при 298 К. Расчет проведен без (1) и с учетом кристаллизационного фактора для граней [111] (2), [110] (3), [1010] (4). На рисунке обозначены условия отсутствия (○) и образования (●) осадка PbS в течение 24 ч с момента приготовления реакционной смеси

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Курсовая работа предоставляется преподавателю на проверку в виде сброшюрованной рукописи. Все страницы должны иметь сквозную нумерацию. Рекомендуемый шрифт – TimesNewRoman, 14 пт, абзацный отступ 1 см, полуторный межстрочный интервал.

Уравнения нумеруются (нумерация сквозная). В тексте выравнивание формул, а также таблиц и рисунков задается относительно центра.

Работа начинается с титульного листа, на котором приводятся название министерства, вуза, где работа выполнена, фамилия, инициалы автора работы и руководителя, на отдельной странице – задание к курсовой работе с указанием рассматриваемых реакционных систем, затем оглавление, теоретическая и расчетная части, выводы, список использованной литературы.

Теоретическая часть – это краткий реферат (не менее 10 страниц машинописного текста) с изложением основного теоретического материала, используемого в курсовой работе. Расчетную часть рекомендуется разбить на параграфы в соответствии с количеством приведенных в задании соединений и лигандов.

Для каждой реакционной системы нужно привести хотя бы по одному примеру расчета. Остальные данные следует представить в виде таблиц, которые должны быть пронумерованы и иметь названия. В тексте курсовой работы обязательна ссылка на каждую таблицу (например: «данные расчета приведены в табл. 1.2»).

Графики рекомендуется оформлять с использованием программных пакетов Excel, Origin или Grapher, представлять в удобном для дальнейшей работы масштабе. Размер рисунка должен быть удобным для чтения. Под рисунком следует указать номер и название (например, «Рис. 1.2. Область осаждения сульфида свинца»). В тексте курсовой работы обязательно должны быть ссылки на рисунки (например: «Результаты расчетов представлены на рис. 1.2»). После ссылки на рисунок необходимо провести его анализ.

Все формулы, рисунки и таблицы должны иметь сквозную нумерацию. В конце курсовой работы формулируются выводы, которые должны содержать краткую формулировку наиболее существенных результатов, описание области рН и значения начальных концентраций металлов, необходимых для образования соответствующей твердой фазы.

На все приведенные литературные источники в тексте работы обязательно должны быть ссылки в квадратных скобках (например, «справочные данные взяты из работы [1]»). Работа завершается списком использованной литературы. Рекомендуемое количество литературных источников – не менее пяти.

КУРСОВАЯ РАБОТА 1

Целью курсовой работы является ознакомление с расчетным методом, применяемым для оценки граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов металлов из водных растворов, а также сопутствующих им гидроксидов и цианамидов при использовании различных халькогенизаторов.

В соответствии с вариантом задания к курсовой работе оценить возможность гидрохимического осаждения твердого раствора на основе халькогенидов изо-валентных металлов, приведенных в задании, при использовании двух различных халькогенизаторов. Расчет граничных условий образования индивидуальных халькогенидов металлов, формирующих твердый раствор, провести в реакционных системах приведенного состава в зависимости от pH. Проанализировать степень влияния природы используемых халькогенизаторов, а также изменение концентраций всех компонентов, приведенных в задании, на возможность осаждения как индивидуальных халькогенидов металлов, так и твердого раствора на их основе.

Задания к курсовой работе 1

№ варианта	Твердый раствор	№ системы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакционной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
1	CdS–PbS	1	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			NH ₄ OH	4.0	1.5; 8.0
			Na ₃ Cit	0.3	0.05; 0.7
		2	N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.6	0.1; 3.0
2	ZnSe–PbSe	1	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			NH ₄ OH	4.0	—
			Na ₃ Cit	0.3	—
		2	CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	0.6	—
			Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	0.2	—
			CH ₃ COONa	0.35	—
			N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)	0.75	—
		2	Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	0.2	0.05; 0.95
			CH ₃ COONa	0.35	0.05; 0.8
			Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	0.75	0.1; 4.0

Продолжение таблицы

№ вари-анта	Твердый раствор	№ сис-темы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакционной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
3	$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$	1	$\text{CuCl}_2; \text{AgNO}_3$ NH_4OH NaI $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (тиокарбамид)	0.7 0.15 0.7	— — —
		2	$\text{CuCl}_2; \text{AgNO}_3$ NH_4OH NaI CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)	0.7 0.15 0.7	0.06; 2.5 0.03; 0.7 0.1; 3.5
4	$\text{SnSe}-\text{PbSe}$	1	$\text{SnCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия) ЭДТА $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (селенокарбамид)	1.0 0.5 0.65	0.1; 5.5 0.05; 3.0 0.1; 4.5
		2	$\text{SnCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия) ЭДТА Na_2SeSO_3 (селеносульфат натрия)	1.0 0.5 0.65	— — —
5	$\text{ZnS}-\text{PbS}$	1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_4OH Na_3Cit $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (тиокарбамид)	2.0 0.45 0.8	0.4; 6.0 0.09; 1.0 0.1; 5.0
		2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_4OH Na_3Cit CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)	2.0 0.45 0.8	— — —
6	$\text{CdSe}-\text{PbSe}$	1	$\text{CdCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин) CH_3COONa $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (селенокарбамид)	1.5 0.5 0.77	— — —
		2	$\text{CdCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин) CH_3COONa Na_2SeSO_3 (селеносульфат натрия)	1.5 0.5 0.77	0.08; 4.0 0.04; 4.5 0.1; 4.5

Продолжение таблицы

№ вари- анта	Твердый раствор	№ сис- темы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакционной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л		
7	SnS–PbS	1	SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂				
			Na ₃ Cit	2.0	—		
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	—		
		2	N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.64	—		
			SnCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂				
			Na ₃ Cit	2.0	0.05; 6.5		
8	Cu ₂ Se–Ag ₂ Se	1	CuCl ₂ ; AgNO ₃				
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	0.05; 4.5		
			C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	0.8; 8.5		
		2	N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)	0.8	0.1; 5.5		
			CuCl ₂ ; AgNO ₃				
			NaSCN (роданид натрия)	1.5	—		
		9	CdS–PbS	1	C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	3.5	—
					N ₂ H ₄ CSe (селеносульфат натрия)	0.8	—
					CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
				2	ЭДТА	0.6	0.05; 2.8
					CH ₃ COONa	1.0	0.1; 3.5
					N ₂ H ₄ CS (тиокарбамид)	0.73	0.1; 5.1
10	ZnSe–PbSe	1	CdCl ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂				
			ЭДТА	0.6	—		
			CH ₃ COONa	1.0	—		
		2	CH ₃ CSNH ₂ (тиоацетамид)	0.73	—		
			Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂				
			NH ₄ OH	1.5	0.3; 5.5		
		11	ZnSe–PbSe	1	ЭДТА	1.0	0.05; 4.5
					N ₂ H ₄ CSe (селенокарбамид)	0.6	0.1; 4.0
					Zn(NO ₃) ₂ ; Pb(CH ₃ COO) ₂		
				2	NH ₄ OH	1.5	—
					ЭДТА	1.0	—
					Na ₂ SeSO ₃ (селеносульфат натрия)	0.6	—

Продолжение таблицы

№ вари-анта	Твердый раствор	№ сис-темы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакционной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
11	$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$	1	$\text{CuCl}_2; \text{AgNO}_3$ NH_4OH NaSCN (роданид натрия) $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (тиокарбамид)	2.0 1.75 0.8	— — —
		2	$\text{CuCl}_2; \text{AgNO}_3$ NH_4OH NaSCN (роданид натрия) CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)	2.0 1.75 0.8	0.1; 6.0 0.08; 4.5 0.1; 5.0
12	$\text{SnSe}-\text{PbSe}$	1	$\text{SnCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ЭДТА Na_3Cit $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (селенокарбамид)	1.0 0.5 0.9	0.03; 3.5 0.05; 1.1 0.1; 4.5
		2	$\text{SnCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ЭДТА Na_3Cit Na_2SeSO_3 (селеносульфат натрия)	1.0 0.5 0.9	— — —
13	$\text{ZnS}-\text{PbS}$	1	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ЭДТА Na_3Cit $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (тиокарбамид)	1.5 0.4 0.7	0.1; 4.5 0.05; 1.5 0.1; 5.5
		2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ЭДТА Na_3Cit CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)	1.5 0.4 0.7	— — —
14	$\text{CdSe}-\text{PbSe}$	1	$\text{CdCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_4OH CH_3COONa $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ (селенокарбамид)	5.0 2.0 0.75	— — —
		2	$\text{CdCl}_2; \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_4OH CH_3COONa Na_2SeSO_3 (селеносульфат натрия)	5.0 2.0 0.75	1.0; 9.5 0.5; 4.5 0.1; 5.0

№ вари- анта	Твердый раствор	№ сис- темы	Компоненты реакционной смеси, содержащиеся в водном растворе	Исходный состав реакционной смеси, моль/л	Заданные значения концентраций компонентов системы, моль/л
15	SnS–PbS	1	SnCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		
			$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	2.0	—
			ЭДТА	1.5	—
			$\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (тиокарбамид)	0.8	—
		2	SnCl_2 ; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		
			$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	2.0	0.1; 4.5
			ЭДТА	1.5	0.05; 4.0
			CH_3CSNH_2 (тиоацетамид)	0.8	0.1; 5.0

При выполнении задания воспользоваться следующими исходными данными и упрощениями:

1. В каждой заданной реакционной системе содержатся соли металлов, являющиеся источниками ионов металлов, необходимых для получения приведенного в задании твердого раствора.

2. В каждой реакционной системе содержатся халькогенизаторы, являющиеся источником халькогенид-ионов X^{2-} , необходимых для получения требуемого твердого раствора.

3. Анализ ионных равновесий в растворе проводится при комнатной температуре $T = 298 \text{ K}$ и атмосферном давлении $p = 101325 \text{ Па}$.

4. Межчастичные электростатические взаимодействия не учитываются (коэффициенты активности всех частиц принимаются равными единице).

Теоретическая часть курсовой работы должна содержать информацию об указанных в задании твердом растворе и составляющих его индивидуальных халькогенидах, а именно:

1) кристаллохимические и электрофизические свойства, функциональные (полупроводниковые, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические, сорбционные и т. п.) свойства. Оценить факторы изоморфной смесимости индивидуальных халькогенидов: соотношение радиусов взаимозамещающихся ионов (правило Гольдшмидта – Юм-Розери), сходство природы межатомной связи, изоструктурность кристаллов, изовалентность компонентов. Привести фазовую диаграмму состояния системы, включающей в качестве компонентов индивидуальные халькогениды металлов;

2) области применения (указать, какими свойствами они обусловлены);

3) методы получения как индивидуальных халькогенидов металлов, так и твердого раствора на их основе;

4) преимущества и недостатки гидрохимического метода синтеза твердого раствора.

Практическая часть курсовой работы включает расчет и анализ граничных условий образования без учета и с учетом кристаллизационного фактора индивидуальных халькогенидов металлов, составляющих твердый раствор, а также область их совместного осаждения, в каждой из предлагаемых в задании реакционных систем в зависимости от pH в интервале от 8 до 14. Необходимо привести граничные условия образования примесных соединений: цианамид (если используется в качестве халькогенизатора тио- или селенокарбамид) и гидроксида металла для начальных условий процесса химического осаждения. Следует определить, каким образом оказывают влияние изменения вида используемого халькогенизатора и концентраций компонентов реакционной смеси на возможность осаждения твердой фазы.

Расчеты целесообразно проводить в следующей последовательности.

1. Используя реакционную смесь, соответствующую первой системе (задание), рассчитать граничные условия образования отдельно для каждого халькогенида металла, образующего твердый раствор, с учетом следующих рекомендаций:

1.1. Установить все возможные комплексные соединения металлов с учетом используемых в заданной реакционной системе комплексообразующих агентов.

1.2. Найти и занести в таблицы необходимые для расчета исходные данные: показатели произведения растворимости заданных халькогенидов, а также возможных примесных соединений (цианамидов и гидроксидов металлов); константы нестойкости образующихся в заданной системе комплексов металлов (взять в справочных табл. 1, 2 приложения).

1.3. Провести расчет долевых концентраций незакомплексованных ионов металлов в диапазоне pH 8–14 с шагом 1.0 с использованием заданных концентраций участвующих в комплексообразовании веществ, константы автопротолиза воды и констант нестойкости образующихся комплексов. Вычислить отрицательный логарифм полученных значений $\alpha_{Me^{n+}}$. Занести полученные результаты в таблицы в зависимости от указанного в задании халькогенизатора.

1.4. Вычислить значения концентраций ионов гидроксония в зависимости от pH и рассчитать показатели, связывающие ступенчатые константы ионизации и различные значения pH. Для удобства расчетов предлагается прологарифмировать показатели β_x , $\beta_{\text{ц}}$, β_{HAc} и β_{NH_3} , полученные значения занести в таблицы. Если процесс осаждения халькогенидов металлов проходит из растворов тио-, селенокарбамида, то необходимо дополнительно определить соотношения β_x к $\beta_{\text{ц}}$ и $\beta_{\text{ц}}$ к β_x , полученные результаты записать в таблицы.

1.5. Рассчитать значения $pC_{\text{н}}$ халькогенида металла с учетом и без учета кристаллизационного фактора, руководствуясь соответствующими уравнениями.

Для расчета pC_n с учетом кристаллизационного фактора необходимые константы (удельная поверхностная энергия на границе фаз (σ), радиус зародыша критического размера $r_{кр}$) найти в соответствующем разделе данного пособия и взять их средние значения. Результаты занести в таблицы в зависимости от вида халькогенизатора.

1.6. Рассчитать значения pC_n цианамида (если в качестве халькогенизатора используется тио-, селенокарбамид) и гидроксида металла. Если осаждение проходит с использованием тиоацетамида или селеносульфата натрия, то необходимо определить лишь граничные условия образования гидроксидной фазы. Результаты занести в таблицы в зависимости от вида халькогенизатора.

1.7. Результаты расчетов ионных равновесий в интервале $pH = 8-14$ с шагом 1.0 представить в виде графических зависимостей $pC_n = f(pH)$, характеризующих граничные условия образования Me_mX_n , $Me_m(CN_2)_n$ и $Me(OH)_n$.

1.8. Проанализировать полученные результаты, обратив внимание на следующие показатели: образование каких соединений происходит при заданном составе реакционной смеси, в каком диапазоне pH формируется та или иная фаза, оказывает ли влияние на возможность образования халькогенида гидроксид металла, предположить механизм формирования Me_mX_n .

2. Рассчитать граничные условия образования отдельно для каждого халькогенида металла, образующего твердый раствор, с учетом концентрационного состава реакционной смеси, соответствующего второй системе, выполнив пункты 1.1–1.8.

3. Определить области совместного осаждения заданного твердого раствора при осаждении различными халькогенизаторами.

В курсовой работе необходимо проанализировать влияние изменения природы используемого халькогенизатора на возможность осаждения твердого раствора. Поэтому для более наглядного сравнения графики, характеризующие условия совместного осаждения твердого раствора при осаждении двумя приведенными в задании халькогенизаторами, желательно разместить рядом.

При определении условий образования твердого раствора на основе халькогенидов металлов необходимо построить на одном графике зависимость $pC_n = f(pH)$ для каждого из халькогенидов, найти область их совместного осаждения и заштриховать ее. При этом на графике должны быть кривые, соответствующие граничным условиям образования халькогенидов с учетом кристаллизационного фактора, цианамидов и гидроксидов металлов.

Выводы по полученным результатам должны содержать оценку возможности осаждения твердого раствора тем или иным халькогенизатором, предполагаемый механизм синтеза, а также сравнительный анализ степени влияния вида халькогенизатора на возможность образования твердого раствора.

4. Оценить влияние изменения исходных концентраций компонентов реакционной смеси (см. задания к курсовой работе 1, с. 33) на возможность образования индивидуальных халькогенидов металлов.

4.1. Как видно из таблицы, приведенной в задании, помимо исходного состава реакционной смеси для одной из систем даны значения концентраций компонентов, участвующих в осаждении. Для того чтобы определить степень влияния того или иного реагента, необходимо провести расчеты согласно пунктам 1.1–1.6. При этом значения концентраций оцениваемого компонента следует брать из последней колонки табл. 1 приложения, в то время как концентрации остальных веществ оставлять равными исходным.

4.2. Результаты выполненных расчетов в интервале $pH = 8–14$ с шагом 1 следует представить в виде графических зависимостей $pC_n = f(pH)$, характеризующих граничные условия образования халькогенида с учетом кристаллизационного фактора, цианамид и гидроксида металла при исходной и двух заданных концентрациях одного из изменяемых компонентов.

4.3. Проанализировать полученные графические зависимости, описав, влияет ли изменение количества введенного в реакционную смесь соли металла на формирование как халькогенида металла, так и примесных фаз (цианамид и гидроксида).

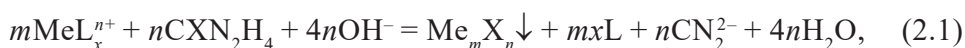
5. Оценку влияния остальных компонентов проводить аналогично. Если металл образует комплексы сразу с двумя комплексообразующими агентами, то необходимо рассчитывать граничные условия образования халькогенида этого металла с учетом изменения концентрации второго лиганда. При этом концентрация первого остается фиксированной и равной исходной, так же как и концентрации других компонентов системы. При оценке степени влияния концентрации халькогенизатора необходимо построить две графические зависимости $pC_n = f(pH)$ для каждого индивидуального халькогенида металла.

2. РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЛИ МЕТАЛЛА

Общие положения по определению области образования твердых растворов замещения халькогенидов металлов по степени превращения соли металла

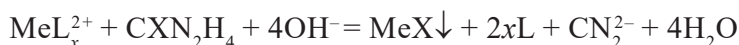
Поиск условий гидрохимического осаждения твердой фазы халькогенидов металлов может быть осуществлен путем определения степени превращения исходной соли металла в халькогенид.

Осаждение халькогенидов металлов из растворов тио- или селенокарбамидом можно представить в виде следующей химической реакции:



где m и n – стехиометрическое число атомов халькогена и металла в соединении соответственно; MeL_x^{n+} – комплексный ион металла, где L – лиганд; $\text{X} - \text{S, Se}$; CXN_2H_4 – халькогенизатор (тио- или селенокарбамид); Me_mX_n – труднорастворимый халькогенид металла; CN_2^{2-} – цианамид-ион.

Для металла со степенью окисления $(+2)$ уравнение (2.1) примет вид



В первом приближении в качестве критерия образования халькогенида металла в разбавленных растворах без учета создания необходимого пересыщения можно использовать равенство

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}, \quad (2.2)$$

где $\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – ионное произведение, т. е. произведение активностей незакомплексованной формы ионов металла Me^{n+} и халькогенид-иона X^{m-} ; $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – произведение растворимости твердой фазы халькогенида металла, являющееся при данной температуре постоянной величиной.

Для разбавленных растворов и малорастворимых соединений можно принять коэффициенты активности ионов Me^{n+} и X^{m-} равными единице, тогда уравнение (2.2) можно записать через концентрации этих ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции $\text{Me}_m\text{X}_n \rightarrow m\text{Me}^{n+} + n\text{X}^{m-}$, в следующем виде:

$$\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = [\text{Me}^{n+}]_n^m [\text{X}^{m-}]_n^n = [\text{Me}^{n+}]_p^m [\text{X}^{m-}]_p^n, \quad (2.3)$$

где $[\text{Me}^{n+}]_n$, $[\text{X}^{m-}]_n$ и $[\text{Me}^{n+}]_p$, $[\text{X}^{m-}]_p$ – начальные и равновесные концентрации ионов металла и халькогена соответственно.

Концентрацию свободных (незакомплексованных) ионов металла $[Me^{n+}]$ можно рассчитать из выражения

$$[Me^{n+}] = \alpha_{Me^{n+}} \cdot C_{Me}, \quad (2.4)$$

где $\alpha_{Me^{n+}}$ – долевая концентрация свободных ионов металла; C_{Me} – суммарная (общая) концентрация металла в растворе.

Реакцию гидролитического разложения тио-, селеномочевины можно представить уравнением



и количественно охарактеризовать константой равновесия:

$$K_a = \frac{a_{H_2S} a_{H_2CN_2}}{a_{CSN_2H_4}} = \frac{[H_2S]_p [H_2CN_2]_p}{[CSN_2H_4]_p} \cdot \frac{f_{H_2S} f_{H_2CN_2}}{f_{CSN_2H_4}},$$

где a и f – соответственно активности и коэффициенты активностей компонентов; $[H_2S]_p$, $[H_2CN_2]_p$, $[CSN_2H_4]_p$ – равновесные концентрации серо-, селеноводородной кислоты, цианамиды и тиомочевины.

Для разбавленных растворов можно принять $f_{H_2S} = f_{H_2CN_2} = f_{CSN_2H_4} = 1$ и вместо K_a пользоваться константой равновесия, выраженной через концентрации:

$$K_c = \frac{[H_2S]_p [H_2CN_2]_p}{[CSN_2H_4]_p} = \frac{[X^{2-}]_p [CN_2^{2-}]_p [H_3O^+]_p^4}{[CSN_2H_4]_p k_{H_2S} k_{H_2CN_2}}, \quad (2.5)$$

где k_{H_2S} и $k_{H_2CN_2}$ – константы ионизации сероводорода и цианамиды; $[X^{2-}]_p$, $[CN_2^{2-}]_p$, $[H_3O^+]_p$, $[CSN_2H_4]_p$ – равновесные концентрации халькоген-ионов, цианамид-ионов, ионов гидроксония и тио-, селеномочевины соответственно.

Существенным фактором, снижающим пересыщение по халькогениду металла, т. е. замедляющим процесс его образования, является также вероятность образования в системе примесных фаз, в первую очередь гидроксида и цианамиды металла. В итоге нахождение реальных условий формирования твердой фазы халькогенидов металлов может быть сделано только с учетом определенной степени превращения исходной соли металла в халькогенид.

В случае когда начальная концентрация лиганда $[L]_н$ и халькогенизатора $[CSN_2H_4]_н$ много больше начальной концентрации комплексной соли металла, можно принять, что $[L]_н = [L]_p$ и $[CSN_2H_4]_н = [CSN_2H_4]_p$.

Равновесие реакции (2.1) будет определяться, помимо прочих факторов, количеством накопившегося в системе цианамиды. Это обстоятельство имеет большое значение для теоретического расчета условий получения твердых растворов.

Как видно из уравнения (2.1), в процессе химического осаждения концентрация цианамида возрастает и при достижении равновесия составляет

$$C_{\text{ц}} = C_{\text{н}} - C_{\text{р}} + C_0 \approx C_{\text{н}} - C_{\text{р}},$$

а в любой момент времени

$$C_{\text{ц}} = C_{\text{н}} - C_{\text{т}} + C_0 \approx C_{\text{н}} - C_{\text{т}},$$

где $C_{\text{ц}}$ – общая аналитическая концентрация цианамида; $C_{\text{н}}$ – начальная концентрация соли металла в растворе; $C_{\text{р}}$ – равновесная концентрация соли металла над осадком; C_0 – концентрация цианамида в водном растворе тио-, селеномочевины, в начальный момент практически отсутствует; $C_{\text{т}}$ – концентрация соли металла ко времени τ .

Выражение концентрации цианамида через концентрации соли металла представляется вполне логичным при условии отсутствия в системе побочных реакций. Расчеты показывают, что концентрация цианамида C_0 даже в щелочных растворах тио- или селенокарбамида настолько мала, что ее не удастся определить обычными аналитическими методами. Однако в случае их разложения она может быть рассчитана:

$$C_0 = \frac{\sqrt{K_c [\text{CXN}_2\text{H}_4]_{\text{р}} \beta_{\text{X}} \beta_{\text{ц}}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2},$$

где $\beta_{\text{X}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HX}^-}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{X}^-}$, $\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HCN}_2^-}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$.

Примем во внимание величины констант ионизации продуктов разложения тио- и селенокарбамида:

$$\begin{aligned} k_{\text{HS}^-} &= \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.00 \cdot 10^{-7} & k_{\text{H}_2\text{S}} &= \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = 2.5 \cdot 10^{-20} \\ k_{\text{HSe}^-} &= \frac{[\text{HSe}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{Se}]} = 1.3 \cdot 10^{-4} & k_{\text{H}_2\text{Se}} &= \frac{[\text{Se}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Se}]} = 1.3 \cdot 10^{-15} \\ k_{\text{HCN}_2^-} &= \frac{[\text{HCN}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CN}_2]} = 5.25 \cdot 10^{-11} & k_{\text{H}_2\text{CN}_2} &= \frac{[\text{CN}_2^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CN}_2]} = 7.95 \cdot 10^{-23} \end{aligned}$$

Здесь k_{HS^-} , k_{HSe^-} и $k_{\text{HCN}_2^-}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислот и цианамида по первой ступени.

Величиной C_0 ввиду ее малого значения можно пренебречь без ущерба для точности последующих расчетов. Концентрацию CN_2^{2-} -ионов, с учетом того что H_2CN_2 – слабый электролит, можно записать в виде

$$[\text{CN}_2^{2-}] = C_{\text{ц}} \alpha_{\text{CN}_2^{2-}} = (C_{\text{н}} - C_{\text{р}}) \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{\beta_{\text{ц}}} \quad (2.6)$$

Отсюда равновесная концентрация халькоген-ионов может быть выражена в соответствии с уравнением (2.5) и (2.6) в следующей форме:

$$p[X^{2-}]_p = pK_c + pk_{H_2X} + p[CXN_2H_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4pH - p(C_n - C_p) \quad (2.7)$$

Равновесную концентрацию ионов металла легко вычислить, если известна константа нестойкости комплексного соединения:

$$[Me^{n+}]_p = k_n \frac{C_p}{[L]^n}, \quad (2.8)$$

или рассчитав долю незакомплексованных ионов металла $\alpha_{Me^{n+}}$ из (2.4), зная суммарную концентрацию металла в растворе C_{Me} .

Определение $\alpha_{Me^{n+}}$ осуществляется на основе расчета ионных равновесий в конкретной системе, содержащей те или иные лиганды. Константы нестойкости комплексов k_n (например, $MeL_2L'_3$) в целом определяют долю активных свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию с X^{2-} -ионами:

$$k_n = \frac{[Me^{n+}][L]^2[L']^3}{[MeL_2L'_3]} \quad (2.9)$$

С учетом (2.4), (2.8) и (2.9) долю незакомплексованных ионов металла можно выразить следующим образом:

$$\alpha_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + [MeL] + [MeL_2] + \dots + [MeL_n] + [MeL_2L'_3]},$$

$$\alpha_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + \frac{[Me^{n+}][L]}{k_1} + \frac{[Me^{n+}][L]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[Me^{n+}][L]^n}{k_{1,2\dots n}} + \frac{[Me^{n+}][L]^2[L']^3}{k_n}},$$

$$\alpha_{Me^{n+}} = \frac{1}{1 + \frac{[L]}{k_1} + \frac{[L]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L]^n}{k_{1,2\dots n}} + \frac{[L]^2[L']^3}{k_n}}, \quad (2.10)$$

где L, L' – концентрации лигандов в растворе; $k_1, k_{1,2}, k_{1,2\dots n}, k_n$ – константы нестойкости комплексных ионов металла.

Поскольку настоящий анализ проводится в условиях равновесия, то суммарная концентрация соли металла в растворе будет соответствовать равновесной, т. е. $C_{\Sigma} = C_p$. Зная C_n и C_p , можно определить количество металла, превращенного в халькогенид ($C_n - C_p$), а также найти равновесную концентрацию халькогенизатора как $[CXN_2H_4]_p = [CXN_2H_4] - (C_n - C_p)$.

Используя (2.3) с учетом (2.4) и (2.7), после логарифмирования получим уравнения, определяющие условия образования твердой фазы халькогенида металла для равновесных состояний для одно-, двух- и трехвалентных металлов:

$$\begin{aligned} p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{X}} &= p[\text{Me}^{1+}]_p^2 + p[\text{X}^{2-}]_p = \\ &= pK_c + pk_{\text{H}_2\text{X}} + p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H} + 2p\alpha_{\text{Me}^+} - \\ &\quad - p \frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{p}})}{C_{\text{p}}^2} - p \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{X}} &= p[\text{Me}^{2+}]_p + p[\text{X}^{2-}]_p = \\ &= pK_c + pk_{\text{H}_2\text{X}} + p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H} - p \frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{p}})}{C_{\text{p}}} + p\alpha_{\text{Me}^{2+}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{X}_3} &= p[\text{Me}^{3+}]_p^2 + p[\text{X}^{2-}]_p^3 = \\ &= 3 \cdot (pK_c + pk_{\text{H}_2\text{X}} + p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H}) + \\ &\quad + 2p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - p \frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{p}})^3}{C_{\text{p}}^2} - 3p \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Используя соотношения $\delta = C_{\text{p}}/C_{\text{H}}$, физический смысл которого заключается в доле концентрации соли металла, не превращенной (оставшейся в растворе) в халькогенид, соответствующие уравнения примут вид

$$\begin{aligned} C_{\text{H}} &= p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{X}} - pk_{\text{H}_2\text{X}} - p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p - p\beta_{\text{ц}} + 4p\text{H} - \\ &\quad - 2p\alpha_{\text{Me}^+} - p \frac{1 - \delta}{\delta^2} + p \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} p\text{PP}_{\text{MeX}} - pK_c - pk_{\text{H}_2\text{X}} - p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p - p\beta_{\text{ц}} + 4p\text{H} - \\ - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - p \frac{1 - \delta}{\delta^2} = 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{H}} &= -p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{X}_3} + 3(pK_c + pk_{\text{H}_2\text{X}} + p[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H}) + \\ &\quad + 2p\alpha_{\text{Me}^{3+}} + p \frac{1 - \delta}{\delta^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Уравнения (2.14)–(2.16) в целом довольно полно описывают процессы осаждения халькогенидов металлов с использованием тио- и селеномочевины, так как их можно использовать при каких угодно малых значениях C_{p} , отличных от нуля.

При равенстве концентраций халькогенизатора и осаждаемого металла в реакционной смеси представленные выше уравнения могут быть преобразованы в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакции взаимодействия между ними, исходя из валентности металла:

$$[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p = 1/2C_p - \text{для одновалентного металла,}$$

$$[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p = C_p - \text{для двухвалентного металла,}$$

$$[\text{CXN}_2\text{H}_4]_p = 3/2C_p - \text{для трехвалентного металла.}$$

В случае тиомочевины, когда такие условия являются вполне реализуемыми, с учетом значений используемых констант уравнения будут иметь вид

$$C_n = \frac{1}{2}p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}} + 2p\text{H} - \frac{1}{2}p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Me}^+} - \frac{1}{2}p\frac{\delta^2(1-\delta)}{1-\delta} - 21.34$$

$$C_n = p\text{PP}_{\text{MeS}} + 4p\text{H} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Me}^{2+}} - p\frac{1-\delta}{\delta^2} - 42.68$$

$$C_n = \frac{1}{2}p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}_3} + 6p\text{H} - \frac{3}{2}p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Me}^{3+}} - \frac{1}{2}p\frac{\delta^2(3\delta-1)}{1-\delta} - 64.74$$

Используя в зависимости от валентности металла представленные выше уравнения, можно целенаправленно подходить к процессу выбора условий синтеза халькогенидов металлов – к подбору лигандов, pH процесса, начальных концентраций и глубины превращения металла; предсказывать равновесные состояния системы и способы воздействия на него. Это особенно важно с точки зрения учета включения примесных фаз гидроксидов и цианамидов металлов в состав получаемых пленок при их формировании.

Из уравнений (2.11) – (2.13) можно рассчитать равновесную концентрацию соли металла C_p над осадком нерастворимого халькогенида металла при заданных начальных условиях и оценить полноту превращения комплексной соли металла в халькогенид. Для решения приведенных выше уравнений на практике используем графический метод. Суть его заключается в построении графических зависимостей функции $(4p\text{H} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}})$ и концентрации лиганда pL от pH раствора, а также в определении оптимальных диапазонов этих величин для осаждения халькогенидов металлов. Полученные результаты на примере осаждения сульфидов свинца и кадмия, как будет показано ниже, хорошо коррелируют с данными проведенных экспериментов.

Уравнения (2.11) – (2.13) достаточно полно описывают процесс осаждения халькогенидов металлов тио- и селеномочевинной, поскольку включают конкретные условия проведения процесса (C_n , $[L]_n$, $p\text{H}_n$, $[\text{CXN}_2\text{H}_4]_n$), термодинамические характеристики исходных веществ и продуктов реакции ($\text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}_n}$, K_C , $k_{\text{H}_2\text{X}}$, $\beta_{\text{ц}}$, k_n). Учитывая величину и относительно небольшой диапазон изменения в реальных условиях синтеза концентраций халькогенизатора и соли металла (не более

трех порядков), наибольшее влияние на процесс, очевидно, оказывают щелочность среды и тип лиганда. В ряде случаев значительное повышение pH раствора вообще исключает формирование халькогенида металла из-за образования прочных гидроксокомплексов (свинец, олово).

Те же трудности могут наблюдаться при использовании лигандов, образующих очень прочные комплексы с металлами (хелаты), например, в случае осаждения сульфида кадмия из трилонатной системы. Если уточнить и дополнить данные по наиболее эффективным и сравнительно часто применяемым при синтезе халькогенидов комплексообразующим агентам, то можно представить их табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Типичные комплексообразующие агенты для тяжелых металлов

Металл	Комплексообразующие агенты
Ag^+	CN^- , NH_3 , I^-
Cd^{2+}	CN^- , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, ЭДТА, En , I^- , Cl^-
Cu^{2+}	NH_3 , CN^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, ЭДТА
Hg^{2+}	NH_3 , I^- , CN^- , SCN^- , ЭДТА, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Mn^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, CN^- , ЭДТА
Pb^{2+}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, OH^- , ЭДТА
Sn^{2+}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , ЭДТА
Zn^{2+}	CN^- , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, OH^-

Так, простой анализ уравнений (2.11) – (2.13) показывает, что при прочих равных условиях использование для ионов Cd^{2+} разных по силе лигандов требует различного содержания соли кадмия в реакционной смеси. Так, при использовании йодид-ионов необходимо ввести соль металла в три раза большей концентрации, чем в случае использования в качестве лиганда хлорид-ионов ($pK_{\text{CdCl}_4^{2-}} = 2.9$, $pK_{\text{CdI}_4^{2-}} = 6.1$). Использование же для этой цели цианид-иона ($pK_{\text{CdCN}_4^{2-}} = 17.1$) вообще может исключить образование твердой фазы CdS .

Следует сказать, что в области высоких значений pH (выше 13) может происходить нивелирование влияния комплексообразующего агента из-за резкого возрастания роли образующихся при этих условиях гидроксокомплексов большинства металлов. Это будет отчетливо видно на примере осаждения сульфида кадмия из цитратно-аммиачной системы, который рассмотрен ниже.

КУРСОВАЯ РАБОТА 2

Цель работы – ознакомление с расчетным методом, используемым для прогнозирования условий химического осаждения твердой фазы халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе по степени превращения соли металла в халькогенид.

В соответствии с вариантом задания к курсовой работе (с. 50) определить условия, при которых возможен гидрохимический синтез индивидуального халькогенида металла или твердого раствора замещения на основе халькогенидов изовалентных металлов путем расчета степени закомплексованности металла (или металлов) в реакционных системах предложенного состава в зависимости от рН и концентрации лигандов в растворе. При выполнении задания воспользоваться следующими исходными данными и упрощениями:

1. В каждой реакционной системе содержатся соли металлов, являющиеся источниками ионов металлов, необходимых для получения требуемого в задании твердого раствора. Комплексообразованием между анионами, образующимися в растворе при растворении солей металлов, и катионами металлов этих же солей можно пренебречь.

2. Анализ ионных равновесий в растворе проводится при комнатной температуре $T = 298 \text{ K}$.

3. Межчастичные электростатические взаимодействия не учитываются (коэффициенты активности всех частиц принимаются равными единице).

4. В каждой реакционной системе содержится халькогенизатор (тиомочевина или селеномочевина), являющийся источником халькогенид-ионов X^{2-} , необходимых для получения твердого раствора.

5. Концентрацию тиокарбамида в растворах осаждения принять равной 0.58 моль/л, концентрацию селенокарбамида – 0.05 моль/л, начальную концентрацию соли металла в растворе – 0.01 моль/л.

Теоретическая часть курсовой работы должна содержать информацию об индивидуальных халькогенидах металлов и твердых растворах на их основе.

В частности, необходимо отразить следующее:

1) кристаллохимические и электрофизические свойства, функциональные (полупроводниковые, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические, сорбционные и т. п.) свойства. Оценка факторов изоморфной смесимости индивидуальных халькогенидов: соотношение радиусов взаимозамещающихся ионов (правило Гольдшмидта – Юм-Розери), сходство природы межатомной связи, изоструктурность кристаллов, изовалентность компонентов. Привести фазовую диаграмму состояния рассматриваемой системы;

- 2) области применения (указать, какими свойствами они обусловлены);
- 3) методы получения;
- 4) преимущества и недостатки гидрохимического метода синтеза халькогенидов металлов.

Практическая часть курсовой работы включает в себя для каждой из предлагаемых в задании реакционных систем расчет долевых концентраций закомплексованных и свободных форм металла в растворе, анализ распределения различных форм лиганда в реакционной ванне и степени превращения соли металла в зависимости от pH. Расчеты целесообразно проводить в следующей последовательности:

1. Сформулировать условия осаждения из раствора твердой фазы индивидуальных халькогенидов металлов, приведенных в задании.

2. Для каждой из реакционных систем, приведенных в задании, необходимо провести расчет в следующей последовательности:

- 2.1. Записать базисные уравнения реакций комплексообразования с участием ионов металлов в водном растворе. Привести значения всех констант равновесия записанных реакций (табл. 1 приложения). Данные представить в виде таблиц.

- 2.2. Записать уравнения для расчета долевых концентраций ионов металла $\rho\alpha_{Me^{n+}}$ и используемого лиганда в реакционной системе. Провести расчет для каждой концентрации лиганда в рассматриваемой реакционной системе в диапазоне pH от 0 до 14 с шагом $\Delta pH = 1$, полученные результаты внести в таблицу и построить графические зависимости. Обязательно привести пример расчета с подстановкой численных значений констант и переменных в расчетные формулы.

- 2.3. В случае использования в реакционной смеси лигандов, которые одновременно выполняют функцию щелочного агента (например, аммиак), дополнительно привести уравнение зависимости pH от концентрации этого лиганда и представить в виде рисунка.

- 2.4. Записать общее уравнение взаимодействия комплексной соли металла с халькогенизатором. При этом необходимо учесть наиболее вероятный комплекс в выбранном диапазоне pH.

- 2.5. Записать уравнение расчета pPP через равновесные концентрации металла и халькогенид-ионов в растворе с подстановкой известных значений термодинамических констант (pPP, pK_{H_2S} , pK_C). Привести полученное уравнение к выражению с участием функции $(4pH - p\beta_{II} - \rho\alpha_{Me^{n+}})$. Вычислить $(4pH - p\beta_{II} - \rho\alpha_{Me^{n+}})$ в зависимости от pH реакционной смеси. Результаты расчетов записать в таблицу. Построить график зависимости $(4pH - p\beta_{II} - \rho\alpha_{Me^{n+}})$ от pH при разных концентрациях лиганда L в реакционной ванне.

- 2.6. Задаваясь величиной α , найти значения функции $(4pH - p\beta_{II} - \rho\alpha_{Me^{n+}})$ и проекцией на ось абсцисс найти соответствующее значение pH для каждой концентрации лиганда. Полученные результаты внести в таблицу зависимости α от pH.

2.7. Построить зависимость $pH = f(p[L])$ в рассматриваемой реакционной системе для приведенных в задании степенях превращения соли металла в сульфид.

2.8. Сформулировать выводы о возможности формирования индивидуальных халькогенидов металлов либо твердого раствора замещения на их основе в рассматриваемой реакционной системе. В случае невозможности образования твердого раствора замещения ни в одной из рассмотренных реакционных систем предложить, каким образом нужно изменить условия в водном растворе для его получения.

Задания к курсовой работе 2

№ варианта	Халькогениды металлов и твердые растворы на их основе	Лиганды, содержащиеся в водном растворе	Диапазон концентраций лиганда в растворе, [L], моль/л	Доля превращения соли металла α , %
1	CdS–PbS	$Na_3C_6H_5O_7$ (цитрат натрия) NH_4OH	0.1–0.4 1.0–4.0	Cd– 1.99 Pb– 1.99
2	PbSe	$Na_3C_6H_5O_7$ (цитрат натрия) NH_4OH NH_4I	0.1–0.5 2.0–5.0 0.05–0.2	1.90
3	CuS	NH_4OH $Na_2C_4H_4O_6$ (тарtrat натрия)	0.5–3.0 0.05–0.5	1.99
4	ZnS	NH_4OH $Na_2C_4H_4O_6$ (тарtrat натрия) $C_2H_8N_2$ (этилендиамин)	1.0–5.0 0.1–0.4 0.1–0.3	5.99
5	ZnSe	NH_4OH Трилон Б	1.0–4.0 0.01–0.2	1.99
6	CdSe	$Na_3C_6H_5O_7$ (цитрат натрия) NH_4OH	0.1–0.5 2.0–5.0	5.90
7	SnS	$Na_3C_6H_5O_7$ (цитрат натрия) $Na_2C_4H_4O_6$ (тарtrat натрия)	0.1–0.35 0.05–0.4	1.99
8	SnSe	Трилон Б $C_6H_8O_6$ (аскорбиновая кислота)	0.01–0.2 0.01–0.5	1.99
9	PbS	$Na_3C_6H_5O_7$ (цитрат натрия) NH_4OH NH_4I	0.1–0.5 2.0–5.0 0.1–0.2	5.90

№ варианта	Халькогениды металлов и твердые растворы на их основе	Лиганды, содержащиеся в водном растворе	Диапазон концентраций лиганда в растворе, [L], моль/л	Доля превращения соли металла α , %
10	PbSe	NH_4OH $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	2.0–5.0 0.01–0.4	1.99
11	SnS–PbS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) NH_4OH	0.1–0.5 1.0–5.0	Sn – 5.99 Pb – 1.99
12	ZnS–SnS	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия) NH_4OH	0.1–0.4 1.0–5.0	Zn – 1.99 Sn – 5.99
13	CdS–CuS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) NH_4OH	0.1–0.4 1.0–4.0	Cd – 10.90 Cu – 10.90
14	CdSe–PbSe	NH_4OH $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	2.0–5.0 0.01–0.4	Cd – 5.90 Pb – 5.90
15	CuS–PbS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) NH_4OH	0.1–0.4 1.0–4.0	Cu – 1.99 Pb – 1.99
16	CdS–ZnS	NH_4OH $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	1.0–5.0 0.1–0.3	Cd – 1.90 Zn – 1.90
17	SnSe–PbSe	Трилон Б $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (аскорбиновая кислота)	0.01–0.2 0.01–0.5	Sn – 5.90 Pb – 5.90

Пример выполнения практической части курсовой работы

Оценить условия химического осаждения индивидуальных сульфидов PbS и CdS и твердого раствора замещения на их основе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученного химическим осаждением из цитратно-аммиачной системы при комнатной температуре согласно данным, приведенным в задании (вариант 1).

Следуя описанной выше методике, проведем анализ условий образования сульфида свинца и сульфида кадмия в цитратно-аммиачной системе.

Анализ условия образования PbS в цитратно-аммиачной системе. Согласно предложенному заданию необходимо рассмотреть составы реакционных смесей, в которых начальная концентрация лиганда, щелочи и тиокарбамида значительно выше начальной концентрации комплексной соли металла.

Известно, что в цитратной ванне ионы свинца образуют достаточно прочные комплексы с лимонной кислотой. Для определения зависимости долевой концентрации лимонной кислоты от pH рассмотрим ее диссоциацию. Лимонная кислота $((\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{OH})\text{COOH}$ или H_3Cit) диссоциирует в водных растворах ступенчато (константы ионизации приведены в табл. 2.2 для 298 К).

Т а б л и ц а 2.2

Значения ступенчатых констант ионизации лимонной кислоты

$\text{H}_3\text{Cit} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Cit}^-$	$k_1 = 7.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCit}^{2-}$	$k_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-}$	$k_3 = 4 \cdot 10^{-7}$

Запишем суммарную аналитическую концентрацию лимонной кислоты, которая представляет собой сумму концентраций всех ионных форм этой кислоты:

$$C_{\Sigma\text{Cit}} = [\text{H}_3\text{Cit}] + [\text{H}_2\text{Cit}^-] + [\text{HCit}^{2-}] + [\text{Cit}^{3-}]$$

Долевые концентрации молекулярной и ионизированных форм лимонной кислоты определяются по уравнениям

$$\alpha_{\text{H}_3\text{Cit}} = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}]}{C_{\Sigma\text{Cit}}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + k_1[\text{H}^+]^2 + k_1k_2[\text{H}^+] + k_1k_2k_3}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{Cit}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}{C_{\Sigma\text{Cit}}} = \frac{k_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + k_1[\text{H}^+]^2 + k_1k_2[\text{H}^+] + k_1k_2k_3}$$

$$\alpha_{\text{HCit}^{2-}} = \frac{[\text{HCit}^{2-}]}{C_{\Sigma\text{Cit}}} = \frac{k_1k_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + k_1[\text{H}^+]^2 + k_1k_2[\text{H}^+] + k_1k_2k_3}$$

$$\alpha_{\text{Cit}^{3-}} = \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{C_{\Sigma\text{Cit}}} = \frac{k_1k_2k_3}{[\text{H}^+]^3 + k_1[\text{H}^+]^2 + k_1k_2[\text{H}^+] + k_1k_2k_3}$$

Распределение различных форм лимонной кислоты в зависимости от pH показано на рис. 2.1. Из приведенного рисунка можно сделать вывод о том, что при $\text{pH} > 8$ в растворе преобладают Cit^{3-} -ионы, так как $\alpha_{\text{Cit}^{3-}}$ фактически равно 1.

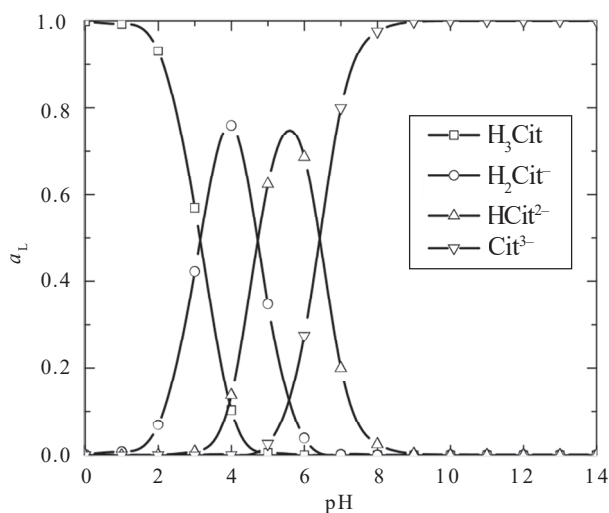


Рис. 2.1. Влияние pH на долевую концентрацию цитрат-ионов в водном растворе

Запишем уравнения равновесных процессов при образовании цитратных и гидроксокомплексов с ионами свинца, а также константы их нестойкости при 298 К (табл. 1 приложения).

Т а б л и ц а 2.3

**Значения констант нестойкости комплексных форм свинца
в цитратной системе**

$\text{PbCit}^- \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	$k_1 = 3.16 \cdot 10^{-7}$
$\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-}$	$k_2 = 3.2 \cdot 10^{-9}$
$\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-}$	$k_3 = 1.1 \cdot 10^{-14}$
$\text{Pb}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$k_4 = 1.26 \cdot 10^{-7}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$k_5 = 1.59 \cdot 10^{-11}$
$\text{Pb}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$k_6 = 5.03 \cdot 10^{-14}$
$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$k_7 = 5.03 \cdot 10^{-17}$

На основании приведенных в табл. 2.3 уравнений запишем суммарную аналитическую концентрацию свинца в растворе:

$$C_{\Sigma\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCit}^-] + [\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}] + [\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}] + \\ + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] + [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}]$$

Выразив концентрации комплексных ионов металла через соответствующие константы нестойкости и учитывая, что $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$ при 298 К, получим

$$C_{\Sigma Pb} = [Pb^{2+}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[Cit^{3-}]}{k_1} + \frac{[Cit^{3-}]^2}{k_2} + \frac{K_w [Cit^{3-}]}{[H^+] k_3} + \frac{K_w}{[H^+] k_4} + \frac{K_w^2}{[H^+]^2 k_5} + \frac{K_w^3}{[H^+]^3 k_6} + \frac{K_w^4}{[H^+]^4 k_7} \right\}$$

Рассчитаем по уравнениям (2.4) и (2.10) долевую концентрацию незакомплексованных ионов свинца.

Результаты расчета долевых концентраций различных ионных форм свинца в цитратно-аммиачной системе в зависимости от pH при изменении $[Na_3Cit]_{своб}$ в пределах 0.1–0.4 моль/л приведены на рис. 2.2.

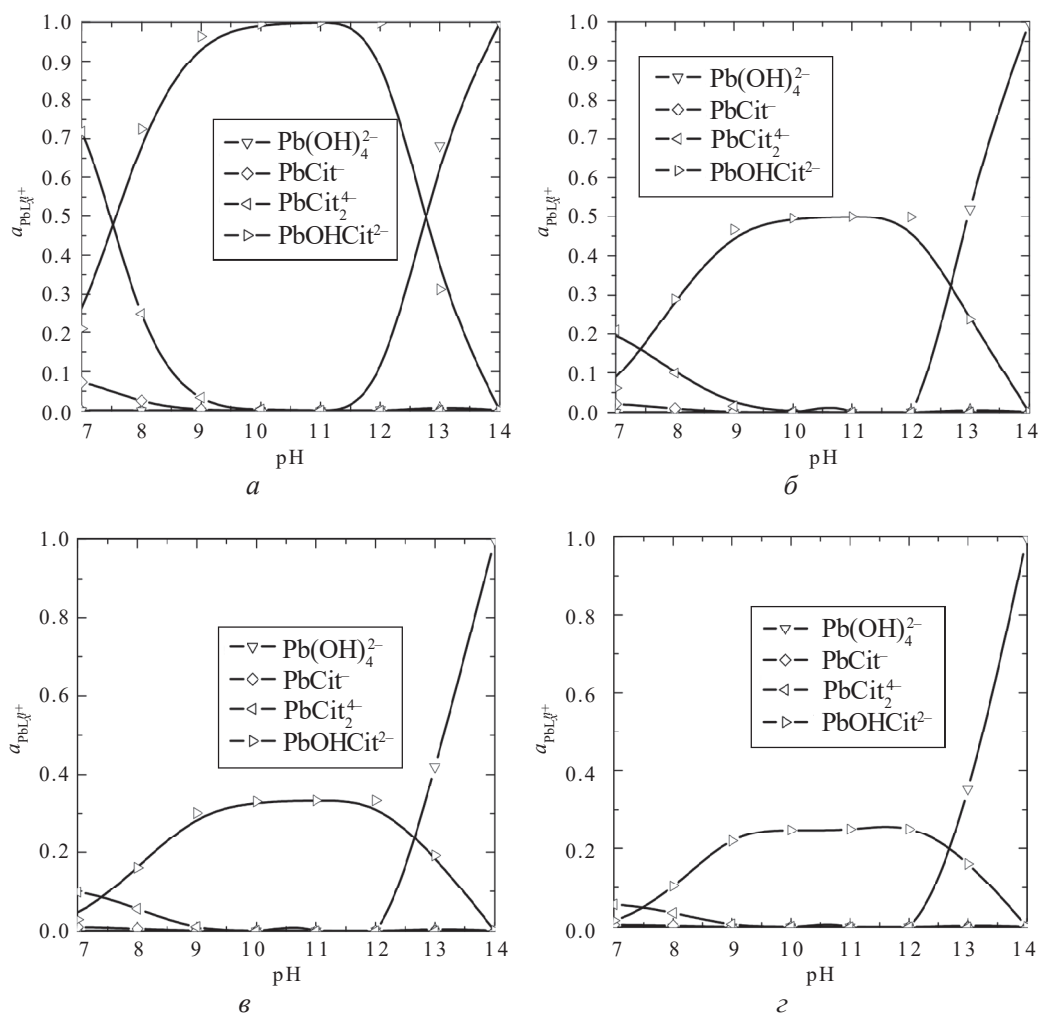


Рис. 2.2. Зависимость долевой концентрации $\alpha_{Pb^{2+}}$ от pH в цитратно-аммиачной системе при концентрации цитрата натрия 0.1 (а), 0.2 (б), 0.3 (в) и 0.4 (г) моль/л

Видно, что в интервале рН от 8 до 12 в растворе преимущественно существует комплексное соединение $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$. При высоких значениях рН свинец практически полностью присутствует в виде гидроксокомплекса $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. В менее щелочных растворах (рН < 9) при минимальной концентрации цитрата натрия преобладающим является комплекс PbCit_2^{4-} .

На рис. 2.3 представлена зависимость долевой концентрации незакомплексованной формы свинца в цитратно-аммиачной системе от рН. Видно, что с увеличением концентрации цитрата натрия доля свободных ионов металла уменьшается.

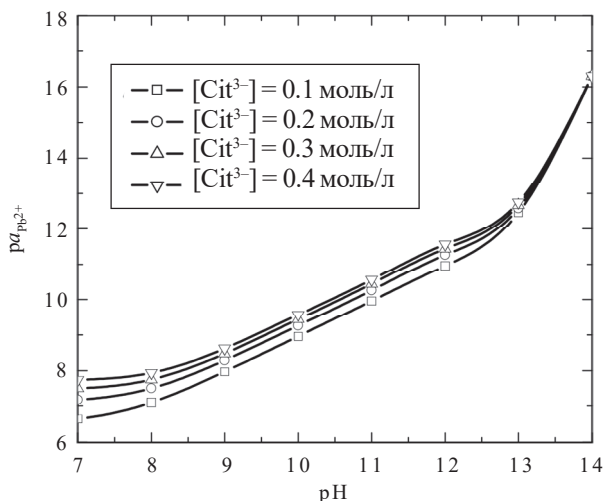


Рис. 2.3. Зависимость $p\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ от рН в растворах при концентрациях цитрата натрия $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{своб}}$, моль/л: 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4

Равновесная концентрация $[\text{S}^{2-}]_p$ в растворе, рассчитанная по уравнению (2.7), будет равна

$$p[\text{S}^{2-}]_p = pK_c + pk_{\text{H}_2\text{S}} + p[\text{CSN}_2\text{H}_4]_p + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H} - p(C_{\text{н}} - C_p)$$

Используя уравнение (2.12), получим

$$\begin{aligned} p\text{PP}_{\text{PbS}} = p[\text{Pb}^{2+}]_p + p[\text{S}^{2-}]_p = pK_c + pk_{\text{H}_2\text{S}} + p[\text{CSN}_2\text{H}_4]_p + \\ + p\beta_{\text{ц}} - 4p\text{H} - p\frac{(C_{\text{н}} - C_p)}{C_p} + p\alpha_{\text{Pb}^{2+}} \end{aligned}$$

С учетом проведенных расчетов $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ после подстановки численных значений констант ($pk_{\text{H}_2\text{S}} = 19.95$, $pK_c = 22.8$, $p\text{PP}_{\text{PbS}} = 27.9$), используя $\delta = C_p/C_{\text{н}}$, получим уравнение

$$4p\text{H} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = 16.65 + p[\text{CSN}_2\text{H}_4] - p\left(\frac{1 - \delta}{\delta}\right)$$

Для удобства последующих расчетов необходимо построить зависимость функции ($4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$) от pH раствора. Для этого необходимо знать зависимость долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ от pH.

Используя зависимость долевой концентрации незакомплексованных ионов металла $\text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ от pH, построим зависимость ($4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$) как функцию pH (рис. 2.4). Проанализируем условия образования сульфида свинца в аммиачно-цитратной смеси.

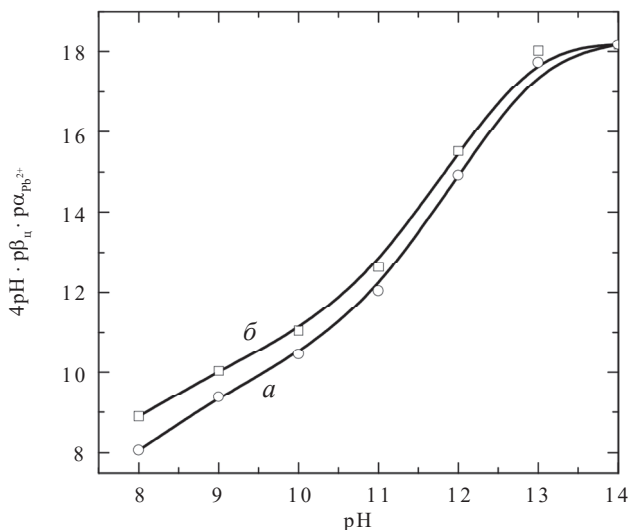


Рис. 2.4. Зависимость функции ($4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$) от pH при $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{своб}} = 0.1$ (a) и 0.4 моль/л (б)

Задаваясь степенью превращения соли свинца в сульфид $\delta = 0.01$ и $\delta = 0.99$, начальными концентрациями компонентов реакционной смеси ($[\text{TM}] = 0.4$ моль/л, $[\text{PbAc}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{своб}} = 0.1$ моль/л), по уравнению

$$4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = 15.248 - \text{p}\left(\frac{1 - \delta}{\delta}\right) \quad (2.17)$$

рассчитаем функцию $4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, т. е. значение правой части, а затем по зависимости на рис. 2.4 найдем соответствующие значения pH образования твердой фазы PbS в цитратно-аммиачной системе, которые приведены в табл. 2.4.

Т а б л и ц а 2.4

Значения pH образования PbS в цитратно-аммиачной системе в зависимости от долевой концентрации соли свинца, превращенной в сульфид

δ	0.99	0.9	0.75	0.5	0.25	0.1	0.01
pH	11.05	11.55	11.75	11.95	12.1	12.35	12.85

Воспользовавшись уравнением (2.17), определим область осаждения пленок PbS при начальных концентрациях соли свинца 0.01 моль/л и цитрата натрия 0.1–0.4 моль/л (рис. 2.5). Линии 1 и 2 соответствуют значениям pH, при которых обеспечивается превращение 1 и 99 % соли свинца, присутствующей в растворе, в сульфид. Образование твердой фазы PbS будет происходить в области значений pH, ограниченных линиями 1 и 2. При значениях pH, лежащих ниже линии 1, происходит зарождение небольшого числа частиц сульфид свинца, которые растут очень медленно. В области pH, лежащих выше линии 2, образуется большое количество зародышей твердой фазы как на поверхности, так и в объеме системы, т. е. создаются условия, неблагоприятные для роста пленок, так как основная масса сульфида свинца будет выпадать в виде осадка в объеме реакционной смеси.

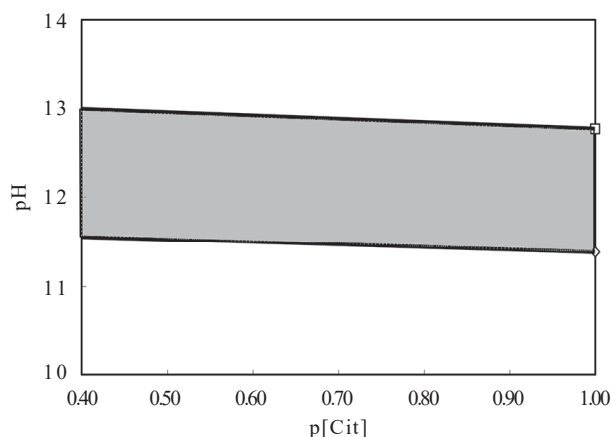


Рис. 2.5. Область образования фазы PbS (серая) в цитратно-аммиачной системе при степени превращения соли свинца 1 % (1) и 99 % (2).

Расчет проведен при 298 К и $[\text{PbAc}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0.4$ моль/л

Выражение для расчета произведения растворимости гидроксида свинца можно записать в виде

$$p\text{PP}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = p[\text{Pb}^{2+}] + p[\text{OH}^-]^2 = C_{\Sigma} \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2},$$

тогда

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pC_{\Sigma} + pK_w - \frac{1}{2} p\text{PP}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} + \frac{1}{2} p\alpha_{\text{Pb}^{2+}},$$

где C_{Σ} – суммарная концентрация соли свинца; $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ – долевая концентрация незакомплексованных ионов свинца.

Анализируя это уравнение, можно убедиться, что при приведенных выше начальных концентрациях ($[\text{PbAc}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0.4$ моль/л) при $\text{pH} = 13$ и указанных значениях $p[\text{Cit}^{3-}]_{\text{своб}}$ на рис. 2.5 образование гидроксида невозможно, так как $C_p > C_n$.

Условия образования фазы CdS в цитратно-аммиачной системе. В системе $\text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{TM} - \text{H}_2\text{O}$ могут существовать аммиачные, цитратные и гидроксокомплексы кадмия. Для анализа ионных равновесий в этой системе необходимо выполнить дополнительные расчеты.

Известно, что аммиак – слабое основание. Константа его диссоциации при 298 К равна

$$k_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.76 \cdot 10^{-5}$$

Долевая концентрация молекулярной и ионизированной форм аммиака, как это видно из следующих уравнений, зависит от pH раствора:

$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\Sigma\text{NH}_4^+}} = \frac{k_{\text{NH}_3} \cdot [\text{H}^+]}{k_{\text{NH}_3} \cdot [\text{H}^+] + K_w}$$

$$\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{C_{\Sigma\text{NH}_4}} = \frac{K_w}{k_{\text{NH}_3} \cdot [\text{H}^+] + K_w}$$

Распределение различных форм аммиака в зависимости от pH среды показано на рис. 2.6, из которого видно, что при pH более 10 аммиак находится преимущественно в молекулярной форме: $\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} \sim 1$.

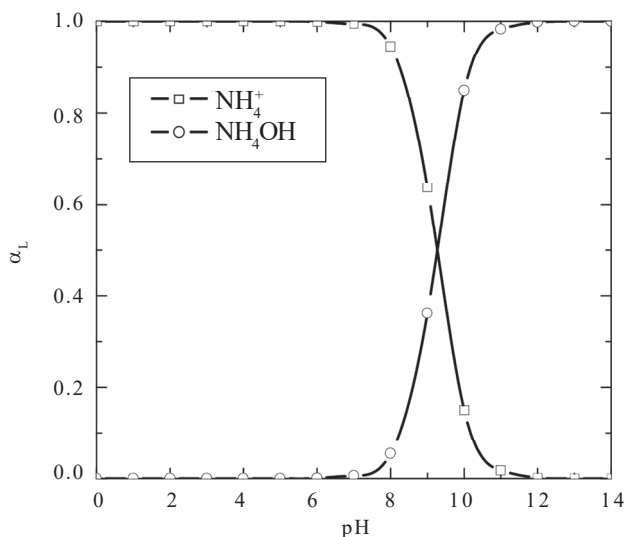


Рис. 2.6. Распределение ионно-молекулярных форм аммиака в растворе в зависимости от pH

В цитратно-аммиачной системе кадмий имеет ряд комплексных форм, константы нестойкости которых при 298 К приведены в табл. 2.5.

**Значения констант нестойкости комплексных форм кадмия
в цитратно-аммиачной системе**

$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{NH}_3$	$k_1 = 2.24 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{NH}_3$	$k_2 = 1.78 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 3\text{NH}_3$	$k_3 = 6.45 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$k_4 = 7.6 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 5\text{NH}_3$	$k_5 = 1.59 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$k_6 = 3.98 \cdot 10^{-6}$
$\text{CdCit}^- \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cit}^{3-}$	$k_7 = 6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-}$	$k_8 = 5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cd}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	$k_9 = 6.75 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$k_{10} = 4.68 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$k_{11} = 9.55 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$k_{12} = 2.5 \cdot 10^{-9}$

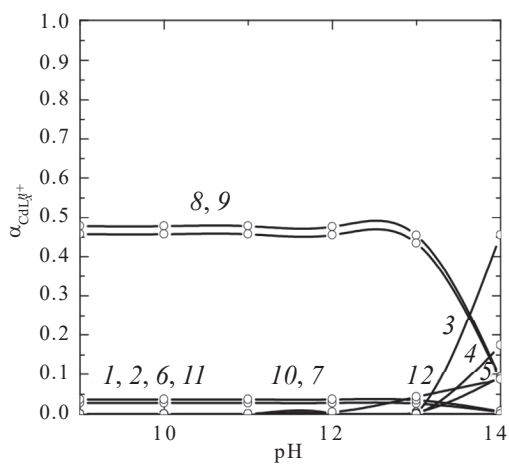
Общую аналитическую концентрацию кадмия в растворе можно определить по уравнению

$$C_{\Sigma\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \\ + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}] + [\text{CdOH}^+] + \quad (2.18) \\ + [\text{Cd}(\text{OH})_2] + [\text{Cd}(\text{OH})_3^-] + [\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{CdCit}] + [\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}]$$

Уравнение (2.18) можно привести к виду

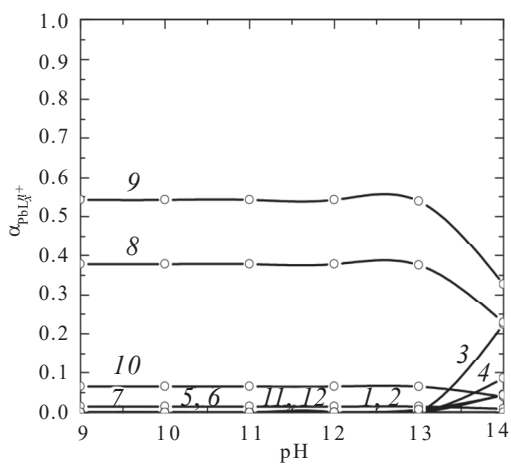
$$C_{\Sigma\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{NH}_3]}{k_1} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{k_2} + \frac{[\text{NH}_3]^3}{k_3} + \frac{[\text{NH}_3]^4}{k_4} + \frac{[\text{NH}_3]^5}{k_5} + \frac{[\text{NH}_3]^6}{k_6} + \right. \quad (2.19) \\ \left. + \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{k_7} + \frac{K_w[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{H}^+]k_8} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]k_9} + \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2k_{10}} + \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3k_{11}} + \frac{K_w^4}{[\text{H}^+]^4k_{12}} \right\}$$

Долевые концентрации комплексных форм кадмия можно рассчитать по уравнению (2.19). Данные расчетов $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ при концентрациях цитрата натрия 0.1 моль/л и аммиака 2, 3, 4 и 5 моль/л соответственно изображены на рис. 2.7. Видно, что в растворе при указанных концентрациях аммиака и цитрата натрия при pH менее 13 преимущественно существуют аммиачные комплексы кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\text{p}k_{\text{H}} = 7.12$) и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($\text{p}k_{\text{H}} = 6.8$).



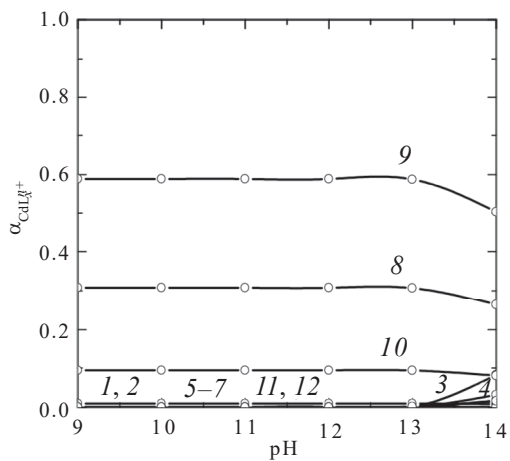
- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – CdOH^+ | 7 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ |
| 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 8 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ | 9 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ |
| 4 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ | 10 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ |
| 5 – CdNH_3^{2+} | 11 – CdCit^- |
| 6 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | 12 – CdOHCit^{2-} |

a



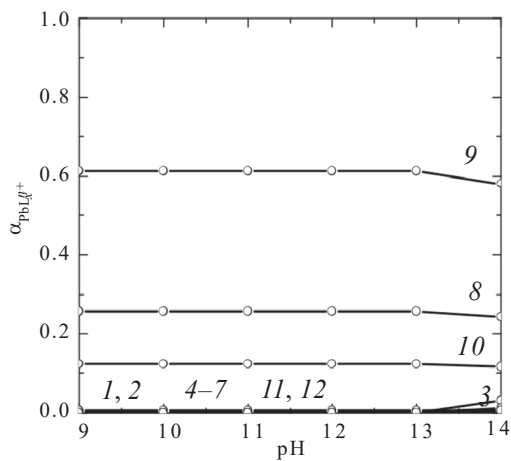
- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – CdOH^+ | 7 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ |
| 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 8 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ | 9 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ |
| 4 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ | 10 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ |
| 5 – CdNH_3^{2+} | 11 – CdCit^- |
| 6 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | 12 – CdOHCit^{2-} |

б



- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – CdOH^+ | 7 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ |
| 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 8 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ | 9 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ |
| 4 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ | 10 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ |
| 5 – CdNH_3^{2+} | 11 – CdCit^- |
| 6 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | 12 – CdOHCit^{2-} |

в



- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 – CdOH^+ | 7 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ |
| 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 8 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ | 9 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ |
| 4 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ | 10 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ |
| 5 – CdNH_3^{2+} | 11 – CdCit^- |
| 6 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | 12 – CdOHCit^{2-} |

г

Рис. 2.7. Зависимости долевых концентраций комплексных форм кадмия $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ от pH в цитратно-аммиачной системе при концентрациях аммиака, моль/л, 2 (а), 3 (б), 4 (в) и 5 (г)

Поскольку концентрация аммиака в рассматриваемых реакционных смесях изменяется от 2 до 5 моль/л, необходимо для определения долевой концентрации незакомплексованных ионов кадмия $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ рассчитать значения рН при концентрации аммиака по уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}k_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2}\text{p}[\text{NH}_3],$$

после подстановки значений константы ионного произведения воды и константы диссоциации гидроксида аммония получим

$$\text{pH} = 11.62 - \frac{1}{2}\text{p}[\text{NH}_3]$$

Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 2.6.

Т а б л и ц а 2.6

Значения рН водных растворов аммиака различной концентрации

$[\text{NH}_3]_{\text{своб}}, \text{ моль/л}$	2	3	4	5
рН	11.77	11.87	11.92	11.97

Далее необходимо рассчитать долю свободных ионов кадмия в растворе при приведенных в табл. 2.6 значениях рН в зависимости от концентрации аммиака. Численные значения $\text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$, которые будут использоваться в дальнейших расчетах, приведены в табл. 2.7.

Выполняя аналогичные расчеты, как и при проведении анализа условий образования сульфида свинца, получим уравнение

$$\begin{aligned} \text{pPP}_{\text{CdS}} &= \text{p}[\text{Cd}^{2+}]_{\text{p}} + \text{p}[\text{S}^{2-}]_{\text{p}} = \\ &= \text{p}K_c + \text{p}k_{\text{H}_2\text{S}} + \text{p}[\text{CSN}_2\text{H}_4]_{\text{p}} + \text{p}\beta_{\text{ц}} - 4\text{pH} - \text{p}\frac{(C_{\text{H}} - C_{\text{p}})}{C_{\text{p}}} + \text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} \end{aligned}$$

Подставив известные значения констант диссоциации сероводорода, константы гидролитического разложения тиомочевины и произведения растворимости сульфида кадмия ($\text{p}k_{\text{H}_2\text{S}} = 19.95$, $\text{p}K_c = 22.8$, $\text{pPP}_{\text{CdS}} = 26.1$), обозначив $\delta = C_{\text{p}}/C_{\text{H}}$, получим

$$4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} = 16.65 + \text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} + \text{p}[\text{CSN}_2\text{H}_4]_{\text{p}} - \text{p}\left(\frac{1-\delta}{\delta}\right)$$

$$4\text{pH} - \text{p}\beta_{\text{ц}} - \text{p}\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = 17.048 - \text{p}\left(\frac{1-\delta}{\delta}\right)$$

Т а б л и ц а 2.7

**Долевые концентрации незакомплексованных ионов кадмия
в зависимости от рН раствора**

рН	$p\alpha_{Cd^{2+}}$			
	$NH_3 = 2$ моль/л	$NH_3 = 3$ моль/л	$NH_3 = 4$ моль/л	$NH_3 = 5$ моль/л
9	8.64	9.45	10.04	10.51
10	8.64	9.45	10.04	10.51
11	8.64	9.45	10.04	10.51
12	8.65	9.45	10.04	10.51
13	8.67	9.45	10.04	10.51
14	9.36	9.67	10.11	10.53
15	12.71	12.71	12.71	12.71

Далее построим зависимость функции $(4pH - p\beta_{ц} - p\alpha_{Cd^{2+}})$ от рН (табл. 2.8).

Т а б л и ц а 2.8

**Зависимость функции $(4pH - p\beta_{ц} - p\alpha_{Cd^{2+}})$ от рН
при начальных концентрациях компонентов реакционной смеси, моль/л:
 $[CdCl_2] = 0.01$, $[TM] = 0.4$ и $[NH_4OH]_{своб} = 2.0$ и 5.0 моль/л**

рН	$p\beta_{ц}$	$NH_3 = 2$ моль/л	$NH_3 = 5$ моль/л
		$4pH - p\beta_{ц} - p\alpha_{Cd^{2+}}$	$4pH - p\beta_{ц} - p\alpha_{Cd^{2+}}$
1	2.00	-6.64	-8.51
2	4.00	-4.64	-6.51
3	6.00	-2.64	-4.51
4	8.00	-0.64	-2.51
5	10.00	1.36	-0.51
6	12.00	3.36	1.49
7	14.00	5.36	3.49
8	16.00	7.36	5.49
9	18.00	9.36	7.49
10	19.99	11.37	9.51

рН	$p\beta_{\text{ц}}$	$\text{NH}_3 = 2 \text{ моль/л}$	$\text{NH}_3 = 5 \text{ моль/л}$
		$4\text{рН} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$	$4\text{рН} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$
11	21.40	13.96	12.10
12	21.52	17.84	15.98
13	21.52	21.81	19.97
14	21.52	25.12	23.95
15	21.52	25.77	25.77

На рис. 2.8 приведена зависимость функции $(4\text{рН} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}})$ от рН по данным табл. 2.7 и 2.8. Аппроксимационный график строится по уже рассчитанным данным и необходим в дальнейшем для определения значений рН реакционной ванны. Аппроксимация этой зависимости позволит в дальнейшем определить рН реакционной ванны.

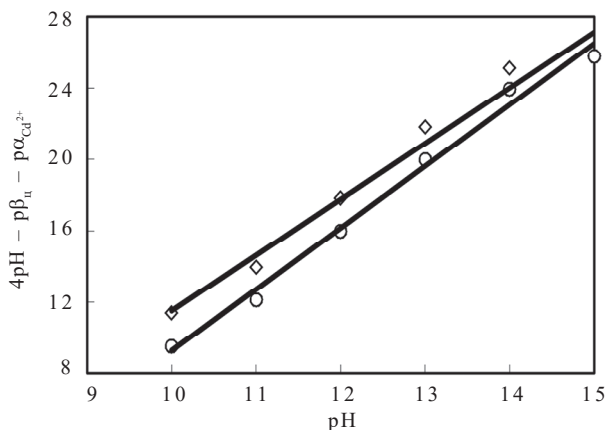


Рис. 2.8. Зависимость функции $(4\text{рН} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}})$ от рН при содержании в реакционной смеси аммиака 2 (а) и 5 (б) моль/л

Задавая степень превращения кадмия в растворе δ и начальными концентрациями компонентов реакционной смеси ($[\text{CdCl}_2] = 0.01 \text{ моль/л}$, $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{своб}} = 0.1 \text{ моль/л}$, $[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{своб}} = 2.0 \text{ моль/л}$, $[\text{ТМ}] = 0.4 \text{ моль/л}$), по уравнению (2.52) можно определить функции $4\text{рН} - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$. Затем по зависимостям, приведенным на рис. 2.8, можно найти соответствующие значения рН (табл. 2.9).

Т а б л и ц а 2.9

**Значения pH образования CdS в цитратно-аммиачной системе
в зависимости от долевой концентрации превращенной соли кадмия в CdS**

α	0.99	0.9	0.75	0.5	0.25	0.1	0.01
pH	11.25	11.55	11.7	11.8	11.9	12.2	12.8

Далее, изменяя значение концентрации аммиака, повторяем процедуру расчета pH в зависимости от степени превращения комплексной соли кадмия.

Линии 1 и 2 (рис. 2.9) характеризуют значения pH, при которых обеспечивается 1 и 99 % превращение соли кадмия в CdS. Устойчивое образование пленки сульфида кадмия происходит в области значений pH, расположенных выше линии 1.

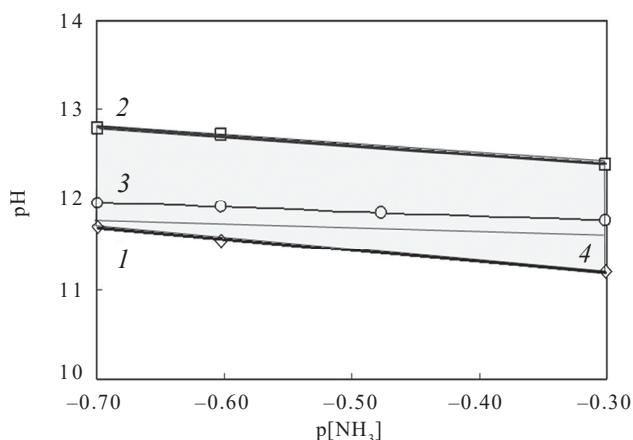


Рис. 2.9. Область образования при 298 К фазы CdS (серая область) в цитратно-аммиачной системе при $[\text{CdCl}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{своб}} = 0.1$ моль/л, $[\text{TM}] = 0.4$ моль/л. Степень превращения соли кадмия 1 % (1), 99 % (2), рассчитанные значения pH (3), экспериментально измеренные значения pH аммиачных растворов (4)

Термодинамическое прогнозирование условий образования твердого раствора в системе PbS-CdS в цитратно-аммиачной смеси. Для того чтобы определить потенциальные условия совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия в цитратно-аммиачной реакционной смеси, достаточно будет провести наложение полученных ранее расчетным путем областей образования PbS и CdS в одних координатах (рис. 2.10). Из рисунка хорошо видно, что условия осаждения обоих сульфидов совпадают в диапазоне pH от 11.5 до 13 в зависимости от концентрации лигандов в растворе.

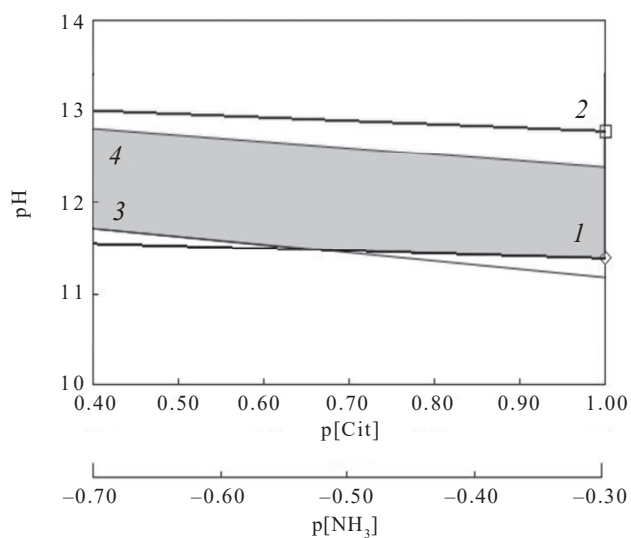


Рис. 2.10. Область совместного осаждения PbS и CdS (серая) в цитратно-аммиачной смеси при $[\text{CdCl}_2] = [\text{PbAc}_2] = 0.01$ моль/л, $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0.4$ моль/л и степени превращения соли свинца 1, 2 – 1 % (1), 99 % (2); соли кадмия 1 % (3) и 99 % (4). Расчет проведен при температуре 298 К

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

3.1. Ионный обмен на межфазной границе «халькогенид металла – водный раствор»

Под *ионным обменом*, о чем свидетельствует название процесса, понимают протекание стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Ионообменные процессы характерны для ряда природных явлений, в частности, изоморфного замещения и метаморфических процессов в минералах, а также транспорта радиоактивных и токсичных элементов в земной коре.

Благодаря сорбционной природе ионного обмена это явление широко применяется в промышленности для концентрации различных химических элементов при очистке веществ. В этом отношении особо интересны неорганические ионообменники на основе халькогенидов металлов (ZnS , CdS , PbS , CuS , Cu_2S , NiS и др.), которые проявляют высокую сорбционную селективность в жидкофазных растворах по отношению к ионам многих, в том числе тяжелых (Pb , Cd , Hg , Cu , Co и др.), металлов.

Обменные реакции в тонкопленочной технологии находят применение для решения широкого круга задач. Так, метод ионного обмена используется для получения соединений, прямой синтез которых затруднен либо неэффективен (например, получение AgS), при формировании гетероструктур, используемых для солнечных элементов и полупроводниковых лазеров, таких как переходы $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ или композитные структуры ZnSe/CuSe , а также для обогащения материала по какому-либо элементу.

В полупроводниковом материаловедении данное явление представляется перспективным для целенаправленного синтеза твердых растворов замещения с гибко регулируемым составом и свойствами. В литературе подобные исследования практически не описаны. Существует традиционный взгляд на механизм ионообменных процессов, протекающих на поверхности твердой фазы: предполагается, что исходная твердая фаза мгновенно и полностью превращается в конечную, исключая возможность существования *переходных* фаз на основе соответствующих соединений. Тем не менее ряд экспериментов, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета, показал, что выдерживание пленки халькогенида металла в растворе соли металла-заместителя способствует значительному повышению доли замещающего компонента в составе твердого раствора. Этот

метод получил название метода ионообменной трансформации, или ионообменного замещения, и был успешно апробирован при получении твердых растворов на межфазных границах $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}/\text{Sn}^{2+}_{\text{р-р}}$, $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}/\text{Hg}^{2+}_{\text{р-р}}$, $\text{PbS}_{\text{ТВ}}/\text{Ag}^{+}_{\text{р-р}}$, $\text{PbS}_{\text{ТВ}}/\text{Sn}^{2+}_{\text{р-р}}$, $\text{CdS}_{\text{ТВ}}/\text{Pb}^{2+}_{\text{р-р}}$, $\text{PbS}_{\text{ТВ}}/\text{Cd}^{2+}_{\text{р-р}}$.

Технология получения твердых растворов методом ионообменного замещения при контакте тонкой пленки с раствором соли замещающего металла унаследовала все преимущества гидрохимического синтеза: метод дешев в реализации, прост в аппаратурном оформлении и не требует специального оборудования для создания повышенных температур и высокого вакуума. А за счет того что процесс ионообменной реакции протекает непосредственно на поверхности пленки, в отличие от гидрохимического синтеза, компоненты раствора не расходуются на образование конечного продукта в виде осадка.

3.1.1. Пути протекания и особенности ионообменных процессов

В общем виде процессы ионообменного поглощения твердой фазой сорбента ионов из раствора можно описать уравнением

$$qA_2X_{n\text{ТВ}} + 2nB^{q+}_{\text{р-р}} = nB_2X_{q\text{ТВ}} + 2qA^{n+}_{\text{р-р}}, \quad (3.1)$$

где $A_2X_{n\text{ТВ}}$, $B_2X_{q\text{ТВ}}$ – малорастворимые халькогениды металлов в твердой фазе; A^{n+} , B^{q+} – ионы металлов в контактирующем жидкофазном растворе.

Многочисленные исследования ионообменных процессов различными научными школами (см. список рекомендуемой литературы) позволили сформулировать основные особенности их протекания в различных условиях.

Формирование новой фазы в процессе ионного обмена может протекать тремя различными путями:

1) по механизму «растворение – осаждение» в объеме раствора, когда происходит растворение сорбента $A_2X_{n\text{ТВ}}$, ионы X^{2-} и B^{q+} взаимодействуют в жидкой фазе и образующаяся в итоге новая фаза $B_2X_{q\text{ТВ}}$ осаждается в объеме раствора (рис. 3.1, а);

2) по механизму «растворение – осаждение» на поверхности, при котором осаждение нового труднорастворимого соединения фазы $B_2X_{q\text{ТВ}}$ протекает на поверхности исходного сорбента в виде закономерным образом ориентированного слоя, а массоперенос осуществляется через жидкую фазу (рис. 3.1, б);

3) по топохимическому (от греч. *topos* – место) механизму при протекании ионообменной реакции непосредственно в твердой фазе $A_2X_{n\text{ТВ}}$ на границе раздела двух твердых фаз «исходное вещество – конечный продукт», через которую и организуется массоперенос (рис. 3.1, в).

Доказано, что ионообменные реакции с участием халькогенидов металлов имеют топохимический характер (рис. 3.1) и соответственно обладают присущими таким реакциям особенностями.

Особенности топохимических реакций. Важнейшую особенность топохимических реакций определяет специфический вид их кинетических кривых. Топохимическая реакция начинается не по всей поверхности исходного твердого вещества, а в отдельных наиболее реакционно-активных точках. По мере того как в этих точках образуются зародыши новой фазы твердого продукта реакции, увеличивается реакционная поверхность раздела фаз, которая растет во времени как вследствие роста имеющихся, так и из-за образования новых зародышей. Соответственно скорость реакции в начале процесса мала (имеет место *индукционный период*), а затем растет. Дальнейшее увеличение скорости обусловлено ростом реакционной поверхности за счет срастания зародышей продукта реакции до максимального значения. Слияние зародышей приводит к уменьшению реакционной поверхности раздела фаз и образованию сплошного слоя твердых продуктов, граница которого постепенно продвигается вглубь зерен исходного вещества. При этом скорость реакции постепенно падает до нуля.

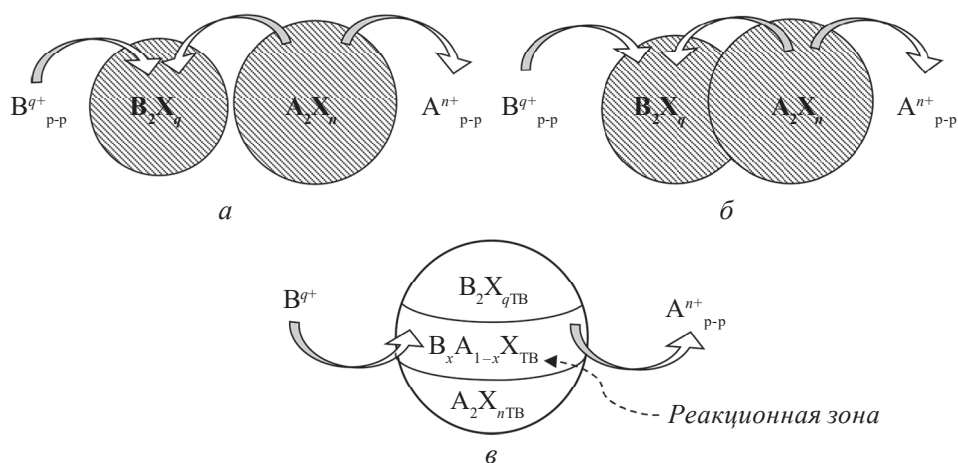


Рис. 3.1. Схема массопереноса для ионообменной реакции на поверхности порошков

В качестве особенности можно выделить еще одно явление, присущее ионообменным процессам, — *псевдоморфоз* (мнимый внешний полиморфизм), при котором внешние очертания частиц исходного твердого вещества полностью повторяются у продуктов реакции по мере их формирования. Так, на рис. 3.2 можно видеть, насколько внешний вид кристаллов сульфида свинца, формирующихся в процессе ионного обмена на межфазной границе CdS_{TB}/Pb^{2+}_{p-p} , отличается от сульфида свинца, полученного гидрохимическим осаждением: они имеют меньший размер и не столь четкую огранку. Это обусловлено тем, что скорость растворения исходной твердой фазы по топохимической реакции настолько мала, что образующаяся новая фаза выделяется не в объеме раст-

вора, а формируется плотным слоем в приповерхностном слое исходного вещества. *Кристаллическая структура* конечного вещества при этом соответствует той, которую оно имеет обычно независимо от структуры исходной твердой фазы.

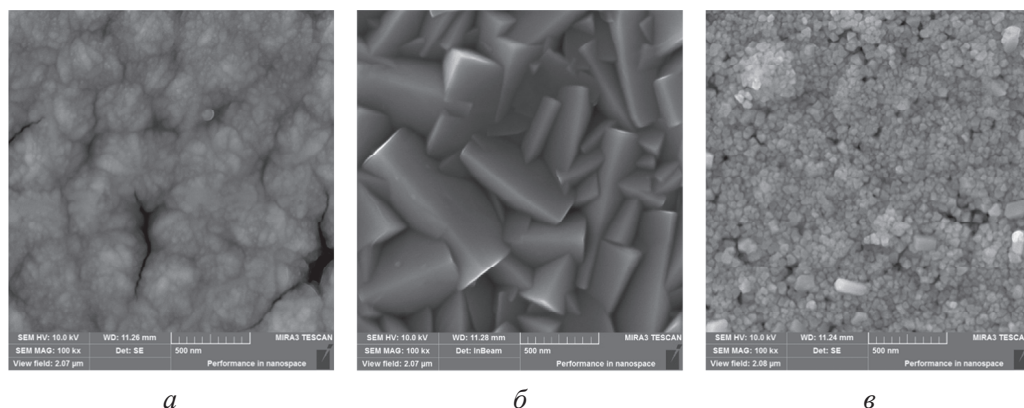


Рис. 3.2. Электронно-микроскопические изображения пленок индивидуальных CdS (а), PbS (б), а также CdS, выдержанных в 0.04 М растворе соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 540 мин при температуре 368 К (в)

Стоит отметить, что наряду с ионным обменом возможно протекание других процессов. Например, для систем, включающих сульфиды металлов, наряду с эквивалентным обменом часть ионов A^{n+} переходит в раствор, превышая стехиометрию за счет окисления сульфидной серы кислородом воздуха. Так, например, продуктом ионообменной реакции в системе $\text{NiS}_{\text{ТВ}} - \text{Cd}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ может являться твердая фаза состава $\text{CdS} \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2$. Кроме того, возможно дополнительное поглощение твердой фазой как растворимых компонентов раствора, так и образовавшегося осадка.

3.1.2. Ионообменная трансформация на поверхности тонкопленочных сорбентов

Поскольку суть ионообменного синтеза определяется топохимической природой процесса, определяющую роль в осуществлении ионообменной трансформации играет поверхностный слой исходного сорбента.

Тонкопленочные сорбенты в отличие от осадков представляют собой плотный поликристаллический слой из зерен, которые находятся в тесном соприкосновении друг с другом, тем самым ограничивая площадь поверхности, контактирующей с раствором соли металла-заместителя, благодаря чему диффузия ионов металла из раствора в структуру тонкопленочного сорбента протекает в три стадии (рис. 3.3):

— накопление иона металла из контактирующего водного раствора поверхностным слоем тонкой пленки, его насыщение (рис. 3.3, а);

- диффузия по границам зерен (кристаллов) твердого тела (рис. 3.3, б);
- внутрикристаллитное перемещение примеси (рис. 3.3, в).

Скорости протекания каждой из стадий определяются морфологическими и структурными особенностями базовой пленки.

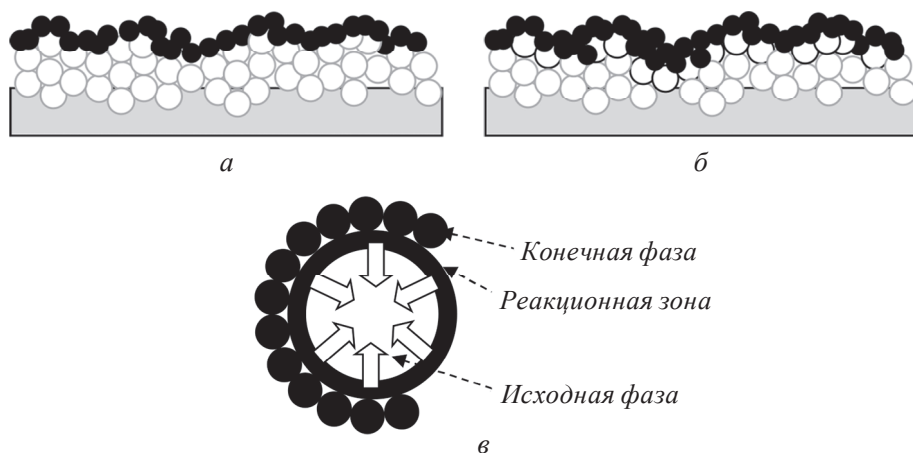


Рис. 3.3. Схематическое изображение трех стадий диффузии металла-заместителя в структуре исходной тонкой пленки: сорбция (а), межкристаллитная диффузия (б), внутрикристаллитная диффузия (топохимическая реакция) (в)

Протекание первой стадии зависит от морфологии поверхности тонкопленочного слоя. Пленка, характеризующаяся рыхлой поверхностью, сформированной из неоднородных по размерам глобул, хаотично расположенных на подложке, способствует более интенсивному накоплению металла за счет большей площади поверхности, соприкасающейся с раствором. Для тонких пленок халькогенидов металлов, полученных с помощью гидрохимического синтеза, влияние на развитость поверхности слоя могут оказать созданные в реакционной системе условия: температура, состав реакционной смеси (лигандный фон), уровень рН.

В качестве примера на рис. 3.4 представлены АСМ-изображения поверхности пленок сульфида кадмия, полученных из этилендиаминовой (рис. 3.4, а) и цитратно-аммиачной (рис. 3.4, б) систем. Площадь поверхности, способной к ионному обмену, в первом случае составляет $68.3 \text{ м}^2/\text{г}$, а во втором – $154.4 \text{ м}^2/\text{г}$, что, вероятно, обусловлено более развитой поверхностью пленки CdS из цитратно-аммиачной системы. Дело в том, что вводимые в реакционную смесь лиганды (в данном случае этилендиамин, цитрат-ионы, аммиак) играют одну из значимых ролей в процессе формирования слоя: чем сильнее они связывают ионы металла в растворе, тем ниже скорость роста пленки, соответственно полученный в результате слой имеет более однородную поверхность. Более прочные комплексы ионы кадмия образуют в этилендиаминовой системе: CdEn_2 ($pK_{\text{н}} = 9.98$) и CdEn_3 ($pK_{\text{н}} = 10.21$), благодаря чему пленка сульфида кад-

мья весьма однородна и состоит из глобул одинакового размера ~ 190 нм (рис. 3.4, *а*). Тонкая пленка CdS из цитратно-аммиачной системы имеет рыхлую структуру поверхности (рис. 3.4, *б*) за счет того, что она сформирована из неоднородных шарообразных агрегатов с размерами от 80–220 до 400–700 нм. Кадмий в цитратно-аммиачной системе связан в ряд более слабых комплексов: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 6.26$), $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 6.56$) и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 4.56$).

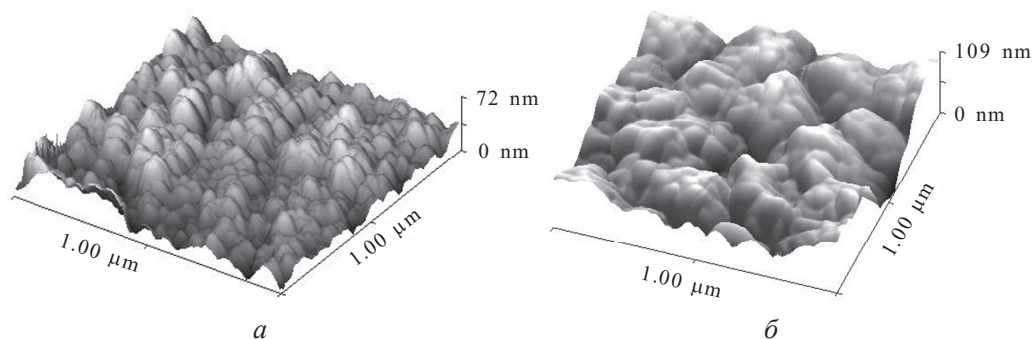


Рис. 3.4. АСМ-изображения поверхности тонкой пленки сульфида кадмия, полученной из этилендиаминовой (*а*) и цитратно-аммиачной (*б*) реакционных смесей

Скорость второй стадии, диффузия по границам зерен, в первую очередь зависит от плотности слоя и формы частиц, формирующих поверхность пленки: на пластинчатых фазах процесс протекает быстрее, чем на глобулярных. Влияние на скорость диффузионной стадии может оказывать также структура исходного вещества, т. е. кристаллическая и аморфная модификация одного и того же химического соединения при одних и тех же условиях характеризуется различной скоростью реакции.

Третья стадия ионного обмена в тонких поликристаллических пленках и есть топохимическая реакция, она обладает наименьшей скоростью. Так, продолжительность почти полного ионообменного превращения (*степень конверсии* 95 %) пленки PbS толщиной 500 нм в процессе выдерживания ее в растворе соли металла-заместителя при 20 °С составляет 30 суток, а при толщине образца 2 мкм – около 100 лет. При этом первая адсорбционная стадия, заключающаяся в насыщении поверхности ионами металла-заместителя при 20 °С, протекает полностью не более чем за 2 мин. Транспорт ионов металлов вглубь пленки осуществляется в основном за счет второй стадии диффузии, а конверсия внутри кристаллитов лимитируется третьей стадией диффузии.

Кроме перечисленных выше факторов, оказывающих влияние на скорость процесса ионообменной трансформации тонких пленок, можно выделить также такие условия, как:

– температура протекания процесса. Например, увеличение температуры с 353 до 368 К повышает содержание свинца в составе пленки CdS при контакте ее с водным раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 1.4 раза (с 27 до 38 ат. %);

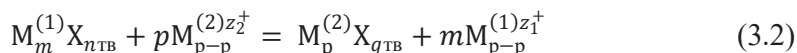
– состав контактирующего с поверхностью сорбента раствора, в частности, присутствие в системе комплексообразующих ионы металлов агентов. Лиганды в обменном растворе могут использоваться с целью вытягивания ионов металла исходной пленки в раствор для облегчения протекания обменного процесса, а могут и замедлять процесс при использовании в качестве лигандов веществ, связывающих в комплексы ионы металла-заместителя, а также различных ПАВ, повышающих вязкость среды и препятствующих движению ионов в растворе.

3.2. Основы термодинамического анализа вероятности протекания реакции ионного обмена на межфазной границе «тонкая пленка A_2X_{nTB} – водный раствор металла-заместителя B^{q+} »

В настоящей главе описывается анализ способности халькогенидов металлов к взаимным ионообменным трансформациям на границе «тонкая пленка A_2X_n – водный раствор соли металла-заместителя B^{q+} » с помощью термодинамического расчета.

3.2.1. Анализ величин произведений растворимости

Понятие произведения растворимости. В общем виде реакцию ионного обмена между твердой фазой халькогенида металла $M_m^{(1)}X_{nTB}$ и водным раствором соли металла $M_{p-p}^{(2)z_2^+}$ можно записать следующим образом:



Суть расчетного метода оценки вероятности протекания реакции (3.2) состоит в анализе влияния условий, созданных в реакционной смеси для формирования твердых фаз.

Напомним, что при оценке условий образования твердых фаз индивидуальных халькогенидов металлов, в данном случае $M_m^{(1)}X_n$ и $M_p^{(2)}X_q$, вводят понятие *граничных условий образования*, т. е. такое содержание активных компонентов в растворе, которое соответствует началу процесса превращения соли металла в халькогенид. В первом приближении граничные условия в растворе реализуются при выполнении равенства *произведения активностей* ионов (ПИ), входящих в состав халькогенида M_mX_n , в соответствующих степенях его *произведению растворимости* (ПР):

$$ПИ_{M_mX_n} = ПР_{M_mX_n},$$

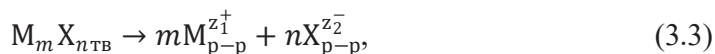
где $ПИ_{M_mX_n}$ – произведение активностей незакомплексованных форм ионов металла M^{z+} и халькогенид-иона X^{2-} в степенях, равных стехиометрическим

коэффициентам реакции $M_m X_n \text{ тв} \leftrightarrow m M_{\text{р-р}}^{z_1^+} + n X_{\text{р-р}}^{z_2^-}$; $\text{ПР}_{M_m X_n}$ – произведение растворимости халькогенида металла.

Произведением растворимости называется произведение концентраций ионов малорастворимой соли (халькогенида металла) в его *насыщенном* растворе при постоянных температуре и давлении.

Напомним, что насыщенным называется раствор, находящийся в состоянии *динамического равновесия* с труднорастворимым твердым веществом ($M_m X_n$). В таком растворе в единицу времени будет растворяться столько же молекул вещества $M_m X_n$, сколько их будет выделяться обратно из раствора в твердую фазу. Дальнейшее добавление кристаллов $M_m X_n$ к воде не приведет к увеличению концентрации растворенного в ней вещества *при данной температуре* даже в условиях самого длительного контакта растворяемого вещества с растворителем и интенсивного перемешивания.

Также можно описать произведение растворимости как константу равновесия реакции, описывающей равновесие между твердой фазой малорастворимого сильного электролита и его же ионами в контактирующем насыщенном водном растворе:



т. е.

$$\text{ПР}_{M_m X_n}^0 = a_{M^{z_1^+}}^m a_{X^{z_2^-}}^n, \quad (3.4)$$

где символом a обозначены равновесные активности участников реакции.

Используя $\text{ПР}_{M_m X_n}^0$, формулируют условия осаждения и растворения в воде малорастворимых сильных электролитов.

Ионное произведение можно обозначить как произведение *неравновесных* (при реальных условиях) активностей ионов $M_{\text{р-р}}^{z_1^+}$ и $X_{\text{р-р}}^{z_2^-}$ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в той же самой реакции: $\text{ПИ}_{M_m X_n}^0 = a_{M^{z_1^+}}'^m a_{X^{z_2^-}}'^n$ (символом a' обозначены неравновесные активности участников реакции).

Таким образом, осаждение малорастворимого сильного электролита $M_m X_n$ из водного раствора, в котором присутствуют ионы $M_{\text{р-р}}^{z_1^+}$ и $X_{\text{р-р}}^{z_2^-}$, начинается тогда, когда водный раствор становится *насыщенным* по растворенному веществу $M_m X_n$, когда ионное произведение $\text{ПИ}_{M_m X_n}^0$ становится равным произведению растворимости (или превышает его):

$$\text{ПИ}_{M_m X_n} \geq \text{ПР}_{M_m X_n},$$

т. е. равновесие реакции смещается влево по принципу Ле-Шателье (ионное произведение больше или равно ее константе равновесия).

В случае синтеза твердых растворов замещения на основе халькогенидов металлов в растворе необходимо создать такие условия, при которых ионные произведения сразу нескольких халькогенидов металлов будут равны их произведениям растворимости (или превышать их):

$$\begin{cases} \text{ПИ}_{\text{M}_m^1 \text{X}_n} \geq \text{ПР}_{\text{M}_m^1 \text{X}_n} \\ \text{ПИ}_{\text{M}_m^2 \text{X}_n} \geq \text{ПР}_{\text{M}_m^2 \text{X}_n} \end{cases}$$

При этом по соотношению произведений растворимости разных халькогенидов металлов можно сказать, какое соединение (халькогенид) будет преимущественно осаждаться из раствора и есть ли вероятность образования твердого раствора на их основе. Для получения твердых растворов замещения на основе халькогенидов изовалентных металлов необходимо, чтобы величины их произведений растворимости были равны (или близки) друг к другу. В противном случае из раствора будет осаждаться преимущественно халькогенид того металла, произведение растворимости которого ниже. Однако подобные рассуждения имеют смысл, если в растворе находятся как ионы всех металлов, так и халькоген-ионы.

Если планируется получить твердый раствор на поверхности уже имеющейся тонкой пленки халькогенида металла путем ионного обмена на границе раздела фаз, необходимо понимать, что формирование новой фазы происходит за счет структуры тонкой пленки. Чтобы это осуществить, нужно обеспечить условия, при которых ионы металла твердой фазы переходили бы в раствор, а ионы металла-заместителя вставали бы на их место. Таким образом, произведение растворимости халькогенида металла, составляющего тонкую пленку, должно быть значительно выше произведения растворимости халькогенида на основе металла-заместителя, позволяя последнему формировать на базе исходной пленки собственную твердую фазу.

Поскольку в растворах, применяемых для гидрохимического синтеза, кроме температуры и давления необходимо учитывать также реакции комплексообразования между ионами, входящими в халькогенид, и комплексантами, дополнительно вводимыми в раствор, а также ионную силу раствора, для правильной оценки влияния этих параметров вводятся дополнительные типы произведений растворимости, определяющиеся перечисленными выше факторами. Рассмотрим далее несколько способов выражения произведений растворимости, применяемых в аналитической практике.

Способы выражения произведения растворимости.

1. *Термодинамическое ПР* выражается через равновесные активности участников реакции. Для реакции (3.3) по закону действующих масс

$$\text{ПР}_{\text{M}_m^1 \text{X}_n}^0 = a_{\text{M}_m^1}^m a_{\text{X}_n^2}^n,$$

где $a_{\text{M}_m^1}$ и $a_{\text{X}_n^2}$ – равновесные активности ионов $\text{M}_{\text{p-p}}^{z_1^+}$ и $\text{X}_{\text{p-p}}^{z_2^-}$.

Термодинамическое ПР является термодинамической константой и соответственно зависит только от температуры и давления. Рассчитывая $\text{ПР}_{\text{M}_m\text{X}_n}^0$ при различных температурах и давлениях для одной и той же реакции, можно подобрать значения этих параметров, при которых $\text{ПР}_{\text{M}_m\text{X}_n}^0$ минимально, а значит, формирование твердой фазы малорастворимого сильного электролита термодинамически наиболее вероятно.

2. *Концентрационное ПР* выражается через равновесные молярные концентрации участников реакции. Для реакции (3.3)

$$\text{ПР}_{\text{M}_m\text{X}_n} = [\text{M}^{z_1^+}]^m [\text{X}^{z_2^-}]^n,$$

где $[\text{M}^{z_1^+}]$ и $[\text{X}^{z_2^-}]$ – равновесные молярные концентрации ионов $\text{M}^{z_1^+}$ и $\text{X}^{z_2^-}$.

Поскольку активность вещества i связана с его равновесной молярной концентрацией $[i]$ через коэффициент активности f_i ($a_i = f_i \cdot [i]$), характеризующий межчастичные электростатические взаимодействия в системе, концентрационное ПР взаимосвязано с термодинамическим:

$$\text{ПР}_{\text{M}_m\text{X}_n} = [\text{M}^{z_1^+}]^m [\text{X}^{z_2^-}]^n = \left(\frac{a_{\text{M}^{z_1^+}}}{f_{\text{M}^{z_1^+}}} \right)^m \left(\frac{a_{\text{X}^{z_2^-}}}{f_{\text{X}^{z_2^-}}} \right)^n = \frac{a_{\text{M}^{z_1^+}}^m a_{\text{X}^{z_2^-}}^n}{f_{\text{M}^{z_1^+}}^m f_{\text{X}^{z_2^-}}^n} = \frac{\text{ПР}_{\text{M}_m\text{X}_n}^0}{f_{\text{M}^{z_1^+}}^m f_{\text{X}^{z_2^-}}^n}$$

Таким образом, концентрационное ПР, как и термодинамическое, является функцией температуры, давления и, кроме того, зависит от ионного фона в растворе электролита, обусловленного электростатическими взаимодействиями между частицами. Поэтому для числовых значений концентрационных констант, приводимых в справочной литературе, помимо температуры и давления указывают ионную силу раствора, при которой они были определены.

3. *Эффективное (условное) ПР* выражается через суммарные равновесные концентрации всех участников реакции. Для реакции (3.3)

$$\text{ПР}'_{\text{M}_m\text{X}_n} = [\text{C}_\text{M}]^m \cdot [\text{C}_\text{X}]^n,$$

где $[\text{C}_\text{M}]$ и $[\text{C}_\text{X}]$ – суммарные равновесные концентрации всех ионных и молекулярных форм частиц в растворе, содержащих соответственно атом металла М со степенью окисления $+z_\text{M}$ и атом металлоида Х со степенью окисления $-z_\text{X}$.

Отношение равновесной молярной концентрации иона $i^{z_i^\pm}$ к суммарной равновесной концентрации $[\text{C}_i]$ всех ионно-молекулярных форм частиц в растворе, содержащих атом i со степенью окисления $\pm z_i$, называется долевой концентрацией иона $i^{z_i^\pm}$:

$$a_{i^{z_i^\pm}} = \frac{[i^{z_i^\pm}]}{[\text{C}_i]}. \quad (3.5)$$

Поскольку суммарная равновесная концентрация всех ионно-молекулярных форм частиц, содержащих атом i со степенью окисления $\pm z_i$, связана с равновесной молярной концентрацией иона $i^{z_i^\pm}$ через его долевую концентрацию (3.5), условное ПР связано с концентрационным ПР и термодинамическим ПР:

$$\begin{aligned} \text{ПР}'_{M_m X_n} &= [C_M]^m \cdot [C_X]^n = \left(\frac{[M^{z_1^+}]}{a_{M^{z_1^+}}} \right)^m \cdot \left(\frac{[X^{z_2^-}]}{a_{X^{z_2^-}}} \right)^n = \frac{[M^{z_1^+}]^m [X^{z_2^-}]^n}{a_{M^{z_1^+}}^m \cdot a_{X^{z_2^-}}^n} = \\ &= \frac{\text{ПР}_{M_m X_n}}{a_{M^{z_1^+}}^m \cdot a_{X^{z_2^-}}^n} = \frac{\text{ПР}_{M_m X_n}^0}{a_{M^{z_1^+}}^m \cdot a_{X^{z_2^-}}^n \cdot f_{M^{z_1^+}}^m \cdot f_{X^{z_2^-}}^n} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Из (3.6) видно, что эффективное ПР, как и термодинамическое, является функцией давления, температуры и, кроме того, зависит от ионной силы раствора и протекания в нем побочных реакций.

Таким образом, для подбора оптимальных условий синтеза наиболее информативным является сопоставление именно эффективных произведений растворимости различных халькогенидов, поскольку при этом учитывается наибольшее количество факторов (температура, давление, ионная сила раствора и протекание побочных реакций).

В курсовой работе 3 (с. 78) учет влияния ионной силы раствора на эффективные произведения растворимости халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении не проводится. Принимается, что раствор для синтеза является предельно разбавленным и коэффициенты активности всех ионно-молекулярных форм, в которые входят ион металла и халькогенид-ионы равны единице. При этом уравнение (3.6) преобразуется к виду

$$\text{ПР}'_{M_m X_n} = \frac{\text{ПР}_{M_m X_n}^0}{a_{M^{z_1^+}}^m \cdot a_{X^{z_2^-}}^n} \quad (3.7)$$

3.2.2. Сопоставление значений растворимости халькогенидов металлов

Представление об эффективных константах равновесия впервые было введено Г. Шварценбахом и далее развивалось А. Рингбомом, оказавшись особо плодотворным при решении различных задач, например, в аналитической химии.

Однако эффективные величины ПР являются константами, характеризующими равновесие реакций, и соответственно определяются как произведение концентраций продуктов процесса (3.3) на концентрации исходных веществ. Таким образом, эффективные константы равновесия имеют размерности, которые для реакций растворения халькогенидов металлов в неодинаковых

степенях окисления могут не совпадать. Это характерно, например, для констант равновесия реакций растворения халькогенидов PbS и Ag_2S .

Более универсальным является сопоставление плотностей глубины реакций растворения различных твердых фаз. Плотность глубины реакции (3.3) представляет собой растворимость S халькогенида M_mX_n (в моль/л) и определяет общие аналитические концентрации ионов металла M^{z_1+} и халькогенид-ионов X^{z_2-} :

$$\begin{cases} C_M = mS \\ C_X = nS \end{cases} \quad (3.8)$$

С учетом системы (3.8) выражение (3.6) можно преобразовать:

$$ПР'_{M_mX_n} = S^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n$$

Отсюда растворимость халькогенида металла рассчитывается по формуле

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ПР'_{M_mX_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (3.9)$$

Поскольку величина растворимости включает в себя эффективное произведение растворимости, подобно ему она является функцией температуры, давления и, кроме того, зависит от ионной силы в растворе электролитов и протекания в нем побочных реакций. Исходя из этого, в настоящей работе для оценки вероятности ионообменных переходов между твердыми фазами $M_m^{(1)}X_n$ и $M_p^{(2)}X_q$ в водных растворах различного лигандного состава были использованы величины S .

Аналогично рассуждениям, изложенным выше, тот халькогенид металла, у которого растворимость (плотность глубины реакции (3.3)) выше, будет растворяться, а тот, у которого растворимость ниже, будет осаждаться из водного раствора конкретного лигандного состава. При этом способность к растворению-осаждению обоих халькогенидов металлов можно изменять в широких пределах путем введения в раствор комплексообразующих агентов, различных по природе и силе. За счет этого возможно целенаправленное изменение направления реакции (3.2) для осуществления ионообменных трансформаций халькогенидов металлов в водных растворах или, иными словами, для проведения направленного химического синтеза композитных структур либо твердых растворов замещения на основе халькогенидов металлов.

КУРСОВАЯ РАБОТА 3

В соответствии с вариантом задания к курсовой работе (см. с. 79) оценить условия, при которых возможно протекание процесса ионообменного синтеза на границе «тонкая пленка халькогенида металла – водный раствор металла-заместителя», указанной в задании, путем расчета плотностей глубины протекания реакций (растворимости) индивидуальных халькогенидов, составляющих твердый раствор, в реакционных системах указанного состава в зависимости от pH.

При выполнении задания воспользоваться следующими исходными данными и упрощениями:

1. В каждой реакционной системе содержатся соли металлов, являющиеся источниками ионов металлов, необходимых для получения указанного в задании твердого раствора. Комплексообразованием между анионами, образующимися в растворе при растворении солей металлов, и катионами металлов этих же солей можно пренебречь.

2. Анализ ионных равновесий в растворе проводится при стандартных температуре ($T = 298 \text{ K}$) и атмосферном давлении ($p = 101\,325 \text{ Па}$).

3. Межчастичные электростатические взаимодействия не учитываются (коэффициенты активности всех частиц принимаются равными единице).

4. Рассматривается исключительно равновесное состояние системы без учета начальных концентраций реактантов-комплексантов: в задании указаны равновесные концентрации лигандов, связываемые в комплексы. Это дает два преимущества.

С одной стороны, исключается необходимость решения громоздких систем из n алгебраических уравнений с n неизвестными для определения взаимосвязи между начальными и равновесными концентрациями реактантов в курсовой работе.

С другой стороны, проведение подобного расчета позволяет ответить на вопрос о принципиальной возможности реализации в рассматриваемой реакционной системе условий совместного осаждения халькогенидов нескольких металлов в условиях равновесия. Если данные расчета показывают, что в равновесных условиях совместное осаждение халькогенидов невозможно, то заранее исключается потребность в нахождении взаимосвязи между начальными и равновесными концентрациями веществ в реакционной смеси.

Курсовая работа должна обязательно включать в себя теоретическую и расчетную части, а также само задание.

Задания к курсовой работе 3

№ вари-анта	Твердый раствор замещения	№ сис-темы	Комплексанты, содержащиеся в водном растворе	Равновесная концентрация лигандов, даваемых в раствор комплексантом [L], моль/л
1	CdS–PbS	1	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	2.0
		2	NH_4OH	2.0
		3	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	1.5
2	ZnS–PbS	1	NH_4OH	1.0
		2	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.5
		3	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.0
3	CuS–PbS	1	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5
		2	NH_4OH	2.0
		3	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
4	ZnS–CdS	1	NH_4OH	2.0
		2	$\text{Na}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.0
		3	NaI	2.0
5	ZnSe–CdSe	1	NaI	1.5
		2	NH_4OH	1.5
		3	Трилон Б	1.0
6	ZnS–ZnSe	1	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.0
		2	Трилон Б	1.5
		3	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.0
7	CdS–CdSe	1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		2	NH_4OH	1.5
		3	NaGly (глицинат натрия)	2.0
8	SnS–SnSe	1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		2	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5
		3	Трилон Б	1.8
9	SnS–PbS	1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		2	Трилон Б	2.0
		3	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.5
10	SnSe–PbSe	1	Трилон Б	2.0
		2	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.0
		3	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.0

Продолжение таблицы

№ вари-анта	Твердый раствор замещения	№ сис-темы	Комплексанты, содержащиеся в водном растворе	Равновесная концентрация лигандов, даваемых в раствор комплексантом [L], моль/л
11	CdSe–PbSe	1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		2	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	1.5
		3	Трилон Б	0.8
12	HgS–PbS	1	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.0
		2	Трилон Б	2.0
		3	NH_4OH	1.0
13	CuS–CdS	1	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5
		2	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	2.0
		3	NaGly (глицинат натрия)	1.5
14	PbS–PbSe	1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		2	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.5
		3	NaGly (глицинат натрия)	1.8
15	HgSe–PbSe	1	NH_4OH	2.0
		2	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.5
		3	NaSCN (роданид натрия)	2.0
16	$\text{In}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$	1	Трилон Б	1.7
		2	NaSCN (роданид натрия)	1.5
		3	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.5
17	$\text{In}_2\text{Se}_3\text{--Ga}_2\text{Se}_3$	1	NaSCN (роданид натрия)	2.0
		2	Трилон Б	2.0
		3	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.9
18	PbS–MnS	1	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	1.5
		2	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия)	1.5
		3	Трилон Б	2.0
19	PbSe–MnSe	1	NaGly (глицинат натрия)	2.0
		2	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ацетат натрия)	2.0
		3	NaAla (2-аминопропаноат натрия)	1.8
20	ZnS–MnS	1	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (этилендиамин)	1.8
		2	NaGly (глицинат натрия)	1.0
		3	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat натрия)	1.0

№ вари-анта	Твердый раствор замещения	№ сис-темы	Комплексанты, содержащиеся в водном растворе	Равновесная концентрация лигандов, даваемых в раствор комплексантом [L], моль/л
21	ZnSe–MnSe	1	NaGly (глицинат натрия)	2.0
		2	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (тарtrat натрия)	2.0
		3	C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	1.5
22	HgS–MnS	1	Na ₂ S ₂ O ₃ (тиосульфат натрия)	1.0
		2	NaC ₂ H ₃ O ₂ (ацетат натрия)	1.0
		3	Трилон Б	1.5
23	HgSe–MnSe	1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (цитрат натрия)	1.2
		2	NaI	1.1
		3	NaGly (глицинат натрия)	0.4
24	CoS–MnS	1	NaGly (глицинат натрия)	1.0
		2	C ₂ H ₈ N ₂ (этилендиамин)	1.0
		3	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (тарtrat натрия)	2.0
25	FeS–MnS	1	NaC ₂ H ₃ O ₂ (ацетат натрия)	1.5
		2	C ₁₂ H ₈ N ₂ (фенантролин)	1.5
		3	NaGly (глицинат натрия)	2.0

В теоретической части курсовой работы необходимо отразить следующую информацию об указанном в задании твердом растворе замещения и о составляющих его индивидуальных халькогенидах металлов:

1) кристаллохимические и электрофизические свойства, функциональные (полупроводниковые, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические, сорбционные и т. п.) свойства. Оценка факторов изоморфной смесимости индивидуальных халькогенидов: соотношение радиусов взаимозамещающихся ионов (правило Гольдшмидта – Юм-Розери), сходство природы межатомной связи, изоструктурность кристаллов, изовалентность компонентов. Фазовая диаграмма состояния системы, включающей в качестве компонентов индивидуальные халькогениды металлов, и ее анализ;

2) области применения (указать, какими свойствами они обусловлены);

3) методы получения (отразить преимущества и недостатки каждого метода).

Практическая часть курсовой работы включает в себя расчет и анализ величин растворимости индивидуальных халькогенидов металлов, состав-

ляющих твердый раствор, в каждой из предлагаемых в задании реакционных систем в зависимости от pH и концентрации лиганда. Расчеты целесообразно представить в следующей последовательности:

1) сформулировать условия выпадения из раствора твердой фазы индивидуальных халькогенидов металлов, а также протекания ионообменного синтеза на границе «тонкая пленка халькогенида металла – водный раствор соли металла-заместителя», указанных в задании. Обоснованно выбрать используемый для дальнейшего анализа тип произведения растворимости (термодинамическое, концентрационное, эффективное) и записать формулы для расчета растворимостей соответствующих индивидуальных халькогенидов металлов;

2) для каждой из реакционных систем, указанных в задании, рассчитать значения растворимости халькогенидов металлов в присутствии различных лигандов при различных значениях pH.

Расчет удобно проводить в следующем порядке:

– составить таблицу, в которую включить базисные уравнения реакций, протекающих в реакционной системе, включая реакции комплексобразования с участием образующих твердый раствор замещения ионов металлов и халькогенид-ионов в водном растворе. Также в таблицу ввести обозначения всех констант равновесия записанных реакций и привести их численные значения (последние можно взять в табл. 1 приложения). Для каждой реакционной смеси удобно составить отдельную таблицу;

– вывести (!) и записать уравнения для расчета долевых концентраций ионов металла и его комплексных форм, а также халькогенид-ионов в реакционной системе;

– для нахождения определяющего комплексного соединения построить диаграммы распределения долевых концентраций комплексных форм ионов металлов в зависимости от pH раствора в интервале от 0 до 14 с шагом $\Delta \text{pH} = 1$. Сделать вывод о том, в какие комплексы могут быть связаны ионы исследуемых металлов при заданных условиях и о силе образующихся соединений в сравнении друг с другом;

– рассчитать долевые концентрации ионов металлов и халькогенид-ионов, а также эффективные произведения растворимости халькогенидов металлов и величины растворимости S с учетом комплексобразования в рассматриваемой реакционной системе в диапазоне pH от 0 до 14 с шагом $\Delta \text{pH} = 1$. Результаты расчетов внести в таблицу. Обязательно нужно привести хотя бы один пример расчета с подстановкой числовых значений констант и переменных в расчетные формулы;

3) результаты расчетов необходимо графически представить в виде зависимостей растворимости от pH и концентрации лиганда в растворе в трехмерном виде;

4) сформулировать выводы о возможности протекания ионообменной реакции на границе тонкой пленки и комплексного раствора соли металла-заместителя при использовании различных лигандов и щелочности среды. Указать соответствующие множества равновесных концентраций реагентов системы. В случае невозможности образования твердого раствора замещения ни в одной из рассмотренных реакционных систем предложить, каким образом нужно изменить условия в водном растворе для его получения.

Пример выполнения расчета по курсовой работе

Оценить возможность протекания ионообменных процессов на границе «тонкая пленка CdS – комплексный раствор соли Pb²⁺» и образования твердых растворов замещения Cd_xPb_{1-x}S путем сопоставления величин растворимости индивидуальных сульфидов CdS и PbS в реакционных системах состава, указанного в таблице, в зависимости от pH при комнатной температуре:

№ варианта	Система	Лиганды, содержащиеся в водном растворе	Равновесная концентрация лиганда, [L], моль/л
	CdS/Pb ²⁺	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.3
		NH ₄ OH	4.0

Для получения твердых растворов Cd_xPb_{1-x}S путем ионообменного замещения ионов Cd²⁺ из пленки на ионы свинца Pb²⁺ из раствора необходимо, чтобы выполнялось неравенство $S_{\text{CdS}} > S_{\text{PbS}}$. То есть в системе необходимо создать такие условия, при которых тонкая пленка сульфида кадмия частично растворяется, при этом ионы Cd²⁺ переходят в раствор. В свою очередь, ионы свинца получают возможность занять их место и сформировать на поверхности исходной пленки фазу собственного индивидуального сульфида. При трансформации исходной пленки в конечную фазу возможно образование твердых растворов в системе CdS – PbS. Подобные условия можно создать путем подбора соответствующего лигандного состава, температуры реакционной смеси и давления в системе.

В нашем случае процесс ионообменного синтеза рассматривается при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Па}$), а варьируемыми параметрами являются лигандный состав и pH раствора.

Плотность глубины реакций растворения твердых фаз CdS и PbS, исходя из (3.9), можно выразить так:

$$S = \sqrt{\text{PP}'_{\text{CdS}}}, \quad S = \sqrt{\text{PP}'_{\text{PbS}}} \quad (3.10)$$

Эффективные произведения растворимости сульфидов CdS и PbS:

$$\text{PR}'_{\text{CdS}} = \frac{\text{PR}^0_{\text{CdS}}}{\alpha_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}}}, \quad \text{PR}'_{\text{PbS}} = \frac{\text{PR}^0_{\text{PbS}}}{\alpha_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}}}, \quad (3.11)$$

где PR^0_{CdS} и PR^0_{PbS} – термодинамические произведения растворимости сульфидов CdS и PbS ($\text{PR}_{\text{CdS}} = 1.6 \cdot 10^{-28}$; $\text{PR}_{\text{PbS}} = 2.5 \cdot 10^{-27}$); $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ – долевые концентрации ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и S^{2-} в растворе.

Соответственно необходимо сначала рассчитать долевые концентрации ионов кадмия, свинца и серы.

Для примера разберем порядок расчета для случая цитратной системы при добавлении в раствор лимоннокислого натрия. С целью формирования представления о процессах, протекающих в системе «тонкая пленка $\text{CdS} - \text{Pb}^{2+} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ », запишем уравнения базисных химических реакций, протекающих в ней, введем обозначения для констант равновесия (устойчивости) записанных реакций и укажем их числовые значения (табл. 3.1).

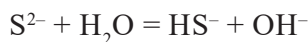
Константы устойчивости – показатели прочности комплексных соединений в растворе, их значения являются обратными величинам констант нестойкости, приведенных в табл. 1 приложения в виде отрицательных десятичных логорифмов ($\text{p}k_{\text{н}}$). Таким образом, для составления табл. 3.1 необходимо перевести константы нестойкости в константы равновесия, используя выражения

$$k_{\text{н}} = 10^{\text{p}k_{\text{н}}}$$

$$k = \frac{1}{k_{\text{н}}}$$

Константы равновесия реакций 16 и 17 из табл. 3.1 отсутствуют в справочной литературе, их можно рассчитать следующим образом.

Рассмотрим реакцию 16 образования комплексных ионов HS^- :



Константа равновесия данной реакции запишется как выражение

$$k_1^{\text{S-H}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

Умножим числитель и знаменатель константы равновесия этой реакции на равновесную концентрацию ионов гидроксония:

$$k_1^{\text{S-H}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HS}^-]K_w}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

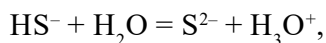
Константы реакции диссоциации сероводорода, протекающей в две ступени, являются табличными величинами (табл. 3 приложения).

Т а б л и ц а 3.1

Базисные реакции в реакционной системе $\text{Cd}^{2+}\text{--Pb}^{2+}\text{--S}^{2-}\text{--Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

№ п/п	Базисные реакции	Значение концентра- ционной константы нестойкости $p k_{\text{н}}$	Обозначение концентра- ционной константы равновесия	Значение концентра- ционной константы равновесия
1	$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	—	K_{w}	$1.00 \cdot 10^{-14}$
2	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})^+$	3.92	$k_1^{\text{Cd--OH}}$	$8.32 \cdot 10^3$
3	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$	7.65	$k_2^{\text{Cd--OH}}$	$4.46 \cdot 10^7$
4	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_3^-$	8.7	$k_3^{\text{Cd--OH}}$	$5.01 \cdot 10^8$
5	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	8.65	$k_4^{\text{Cd--OH}}$	$4.47 \cdot 10^8$
6	$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})^+$	7.52	$k_1^{\text{Pb--OH}}$	$3.31 \cdot 10^7$
7	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$	10.54	$k_2^{\text{Pb--OH}}$	$3.47 \cdot 10^{10}$
8	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_3^-$	13.95	$k_3^{\text{Pb--OH}}$	$8.91 \cdot 10^{13}$
9	$\text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$	16.3	$k_4^{\text{Pb--OH}}$	$2.00 \cdot 10^{16}$
10	$\text{Cd}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} = \text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	5.36	$k_1^{\text{Cd--Cit}}$	$2.30 \cdot 10^5$
11	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} =$ $= \text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	9.3	$k_1^{\text{Cd--OH--Cit}}$	$2.0 \cdot 10^9$
12	$\text{Pb}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} = \text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$	4.34	$k_1^{\text{Pb--Cit}}$	$2.19 \cdot 10^4$
13	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} = \text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}$	6.08	$k_2^{\text{Pb--Cit}}$	$1.20 \cdot 10^6$
14	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} = \text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}$	6.97	$k_3^{\text{Pb--Cit}}$	$9.33 \cdot 10^6$
15	$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} =$ $= \text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}$	13.7	$k_1^{\text{Pb--OH--Cit}}$	$5.01 \cdot 10^{13}$
16	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	—	$k_1^{\text{S--H}}$	0.4
17	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^-$	—	$k_2^{\text{S--H}}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$

Если рассмотреть реакцию диссоциации H_2S по второй ступени:



то константа равновесия реакции будет выражаться следующим образом:

$$K_{\text{дис. II ст}}^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

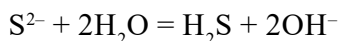
Исходя из этого, можно найти константу равновесия реакции образования комплексных ионов HS^- следующим образом:

$$k_1^{\text{S-H}} = \frac{K_w}{K_{\text{дис. II ст}}^{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.12)$$

Если подставить в выражение (3.12) известные величины, то получим

$$k_1^{\text{S-H}} = \frac{10^{-14}}{2.5 \cdot 10^{-13}} = 0.4$$

Рассмотрим реакцию 17 (табл. 3.1) образования комплексных ионов H_2S :



Умножим числитель и знаменатель константы равновесия этой реакции на квадрат равновесной концентрации ионов гидроксония:

$$k_2^{\text{S-H}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]K_w^2}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Если, как в описанном выше случае, рассмотреть реакцию полной диссоциации H_2S : $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ с константой равновесия

$$K_{\text{дис. общ}}^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

константу равновесия реакции образования комплексных ионов H_2S можно записать так:

$$k_2^{\text{S-H}} = \frac{K_w^2}{K_{\text{дис. общ}}^{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.13)$$

После подстановки числовых значений в формулу (3.13) получим

$$k_2^{\text{S-H}} = \frac{(10^{-14})^2}{2.5 \cdot 10^{-20}} = 4.0 \cdot 10^{-8}$$

Полученные значения констант равновесия $k_1^{\text{S-H}}$ и $k_2^{\text{S-H}}$ также занесем в табл. 3.1.

Сначала выведем уравнения для расчета долевых концентраций ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и S^{2-} , а также долевых концентраций комплексных форм ионов кадмия и свинца в реакционной системе $\text{Cd}^{2+}-\text{Pb}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

По определению долевая концентрация ионов металла – это доля, которую составляет равновесная концентрация ионов металла от суммарной равновесной концентрации всех частиц, содержащих этот ион.

Согласно формуле (3.5) для ионов Cd^{2+}

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[C_{\text{Cd}}]}, \quad (3.14)$$

где $[C_{\text{Cd}}]$ – суммарная концентрация всех ионных форм кадмия;

$$[C_{\text{Cd}}] = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})^+] + [\text{Cd}(\text{OH})_2] + [\text{Cd}(\text{OH})_3^-] + \\ + [\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-] + [\text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}]$$

Выразим концентрации всех комплексных ионов в уравнении (3.14) для $[C_{\text{Cd}}]$ с использованием общих констант устойчивости этих ионов:

$$k_1^{\text{Cd}-\text{OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})^+] = k_1^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]$$

$$k_2^{\text{Cd}-\text{OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_2]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})_2] = k_2^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$k_3^{\text{Cd}-\text{OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^3} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})_3^-] = k_3^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^3$$

$$k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^4} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}] = k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^4$$

$$k_1^{\text{Cd}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-] = k_1^{\text{Cd}-\text{Cit}} [\text{Cd}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$$

$$k_1^{\text{Cd}-\text{OH}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}] = k_1^{\text{Cd}-\text{OH}-\text{Cit}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$$

Тогда выражение суммарной концентрации можно переписать как

$$[C_{\text{Cd}}] = [\text{Cd}^{2+}] + k_1^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-] + k_2^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \\ + k_3^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^3 + k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^4 + \\ + k_1^{\text{Cd}-\text{Cit}} [\text{Cd}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] + k_1^{\text{Cd}-\text{OH}-\text{Cit}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$$

Как видно, все слагаемые в выражении для $[C_{\text{Cd}}]$ содержат общий множитель $[\text{Cd}^{2+}]$. В числителе выражения для $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ также стоит $[\text{Cd}^{2+}]$, поэтому числитель и знаменатель $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ можно сократить на $[\text{Cd}^{2+}]$. Получим

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}, \quad (3.15)$$

где

$$\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}} = 1 + k_1^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{OH}^-] + k_2^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{OH}^-]^2 + k_3^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{OH}^-]^3 + k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{OH}^-]^4 + k_1^{\text{Cd}-\text{Cit}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] + k_1^{\text{Cd}-\text{OH}-\text{Cit}} [\text{OH}^-] [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]$$

Концентрацию ионов гидроксония легко вычислить из выражения $[\text{OH}^-] = K_w \cdot 10^{\text{pH}}$.

Долевую концентрацию ионов Pb^{2+} в системе $\text{Cd}^{2+}-\text{Pb}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ можно определить как

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{C}_{\text{Pb}}]}, \quad (3.16)$$

где

$$[\text{C}_{\text{Pb}}] = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] + [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-] + [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}] + [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}] + [\text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}]$$

По выражению (3.16) можно рассчитать концентрации всех ионов, содержащих лиганды:

$$k_1^{\text{Pb}-\text{OH}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})^+] = k_1^{\text{Pb}-\text{OH}} [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-],$$

$$k_2^{\text{Pb}-\text{OH}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2} \Rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_2] = k_2^{\text{Pb}-\text{OH}} [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2,$$

$$k_3^{\text{Pb}-\text{OH}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3} \Rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = k_3^{\text{Pb}-\text{OH}} [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3,$$

$$k_4^{\text{Pb}-\text{OH}} = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^4} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}] = k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^4,$$

$$k_1^{\text{Pb}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]} \Rightarrow [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-] = k_1^{\text{Pb}-\text{Cit}} [\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}],$$

$$k_2^{\text{Pb}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}] = k_2^{\text{Pb}-\text{Cit}} [\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]^2,$$

$$k_3^{\text{Pb}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]^3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}] = k_3^{\text{Pb}-\text{Cit}} [\text{Pb}^{2+}][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]^3,$$

$$k_1^{\text{Pb}-\text{OH}-\text{Cit}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}] = k_1^{\text{Pb}-\text{OH}-\text{Cit}} [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}],$$

тогда

$$\begin{aligned}
[C_{Pb}] = & [Pb^{2+}] + k_1^{Pb-OH} [Pb^{2+}][OH^-] + k_2^{Pb-OH} [Pb^{2+}][OH^-]^2 + \\
& + k_3^{Pb-OH} [Pb^{2+}][OH^-]^3 + k_4^{Pb-OH} [Pb^{2+}][OH^-]^4 + k_1^{Pb-Cit} [Pb^{2+}][C_6H_5O_7^{3-}] + \\
& + k_2^{Pb-Cit} [Pb^{2+}][C_6H_5O_7^{3-}]^2 + k_3^{Pb-Cit} [Pb^{2+}][C_6H_5O_7^{3-}]^3 + \\
& + k_1^{Pb-OH-Cit} [Pb^{2+}][OH^-][C_6H_5O_7^{3-}]
\end{aligned}$$

Произведя аналогичные преобразования для ионов свинца Pb^{2+} , получим

$$\alpha_{Pb^{2+}} = \frac{1}{\beta_{компл}^{Pb}}, \quad (3.17)$$

где

$$\begin{aligned}
\beta_{компл}^{Pb} = & 1 + k_1^{Pb-OH} [OH^-] + k_2^{Pb-OH} [OH^-]^2 + k_3^{Pb-OH} [OH^-]^3 + \\
& + k_4^{Pb-OH} [OH^-]^4 + k_1^{Pb-Cit} [C_6H_5O_7^{3-}] + \\
& + k_2^{Pb-Cit} [C_6H_5O_7^{3-}]^2 + k_3^{Pb-Cit} [C_6H_5O_7^{3-}]^3 + k_1^{Pb-OH-Cit} [OH^-][C_6H_5O_7^{3-}]
\end{aligned}$$

Для определения долевой концентрации комплексных форм ионов кадмия и свинца проводится аналогичный расчет по формуле (3.5); отличие заключается лишь в том, что вместо концентрации металла в формулах (3.14) и (3.16) в числитель подставляется концентрация соответствующего комплекса:

$$\alpha_{MeL_x^{n+}} = \frac{[MeL_x^{n+}]}{[C_{Me}]}$$

Например, долевая концентрация комплексного иона $Cd(OH)^+$ может быть рассчитана по формуле

$$\alpha_{Cd(OH)^+} = \frac{[Cd(OH)^+]}{[C_{Cd}]}$$

После некоторых преобразований, с учетом ранее выведенных формул, получим

$$\alpha_{Cd(OH)^+} = \frac{[Cd(OH)^+]}{[C_{Cd}]} = \frac{k_1^{Cd-OH} \cdot [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]}{[Cd^{2+}] \cdot \beta_{компл}^{Cd}} = \frac{k_1^{Cd-OH} \cdot [OH^-]}{\beta_{компл}^{Cd}}$$

Аналогично выводятся формулы для всех остальных закомплексованных ионов кадмия и свинца:

$$\alpha_{Cd(OH)^+} = \frac{k_1^{Cd-OH} \cdot [OH^-]}{\beta_{компл}^{Cd}} \quad \alpha_{Pb(OH)^+} = \frac{k_1^{Pb-OH} \cdot [OH^-]}{\beta_{компл}^{Pb}}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = \frac{k_2^{\text{Cd}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^2}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})_3^-} = \frac{k_3^{\text{Cd}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^3}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}} = \frac{k_4^{\text{Cd}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^4}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-} = \frac{k_1^{\text{Cd}-\text{Cit}} \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}} = \frac{k_1^{\text{Cd}-\text{OH}-\text{Cit}} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Cd}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = \frac{k_2^{\text{Pb}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^2}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-} = \frac{k_3^{\text{Pb}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^3}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}} = \frac{k_4^{\text{Pb}-\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^4}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-} = \frac{k_1^{\text{Pb}-\text{Cit}} \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}} = \frac{k_2^{\text{Pb}-\text{Cit}} \cdot [\text{Cit}^{3-}]^2}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}} = \frac{k_3^{\text{Pb}-\text{Cit}} \cdot [\text{Cit}^{3-}]^3}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{2-}} = \frac{k_1^{\text{Pb}-\text{OH}-\text{Cit}} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{Cit}^{3-}]}{\beta_{\text{компл}}^{\text{Pb}}}$$

Полученные формулы использовались в расчете распределения долевых концентраций свинца, кадмия и их комплексных форм в диапазоне pH от 0 до 14 с шагом $\Delta\text{pH} = 1$ при равновесной концентрации $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = 0.3$ моль/л. Результаты расчета представлены в виде графиков на рис. 3.5, а, б. Как видно из рисунка, в кислой и нейтральной средах кадмий преимущественно связан в довольно слабый цитратный комплекс $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ ($\text{p}k_{\text{н}} = 5.36$). При введении в систему щелочи наиболее весомый вклад в общую концентрацию кадмия в цитратной реакционной смеси вносит комплекс $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ ($\text{p}k_{\text{н}} = 9.3$), доля которого в растворе близка к 1 (рис. 3.5, а).

Однако свинец связан в растворе все же несколько сильнее. Так, в кислой среде преобладают комплексные соединения $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}$ ($\text{p}k_{\text{н}} = 6.08$) и $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{7-}$ ($\text{p}k_{\text{н}} = 6.97$), доля которых составляет соответственно 0.3 и 0.69.

Долевая концентрация ионов S^{2-} в системе $\text{Cd}^{2+}-\text{Pb}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ равна

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{C}_\text{S}]},$$

где $[\text{C}_\text{S}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$.

В выражении для C_s концентрации всех ионов, содержащих протоны водорода, можно выразить через общие константы устойчивости этих ионов:

$$k_1^{S-H} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} \Rightarrow [HS^-] = \frac{k_1^{S-H}[S^{2-}]}{[OH^-]},$$

$$k_2^{S-H} = \frac{[H_2S][OH^-]^2}{[S^{2-}]} \Rightarrow [H_2S] = \frac{k_2^{S-H}[S^{2-}]}{[OH^-]^2},$$

тогда

$$[C_s] = [S^{2-}] + \frac{k_1^{S-H}[S^{2-}]}{[OH^-]} + \frac{k_2^{S-H}[S^{2-}]}{[OH^-]^2}$$

Сокращение всех слагаемых на общий множитель $[S^{2-}]$ приводит выражение к виду

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{1}{\beta_{\text{компл}}^S}, \quad (3.18)$$

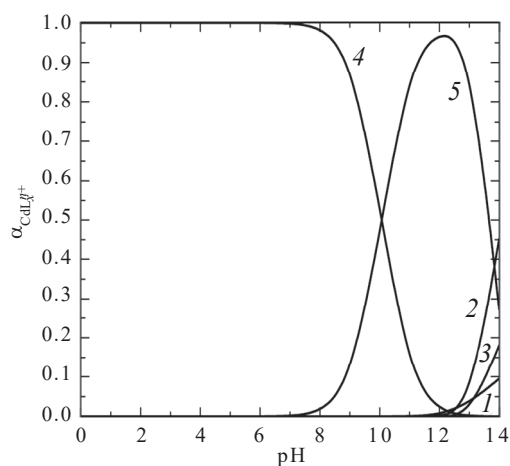
где

$$\beta_{\text{компл}}^S = 1 + \frac{k_1^{S-H}}{[OH^-]} + \frac{k_2^{S-H}}{[OH^-]^2}$$

Далее с использованием формул (3.11), (3.15), (3.17), (3.18) был произведен расчет растворимости индивидуальных сульфидов кадмия и свинца в присутствии ионов лимонной кислоты. Результаты расчета в виде графической зависимости десятичного логарифма растворимости от pH раствора и концентрации цитрат-ионов в диапазоне от 0 до 2 моль/л представлены на рис. 3.6.

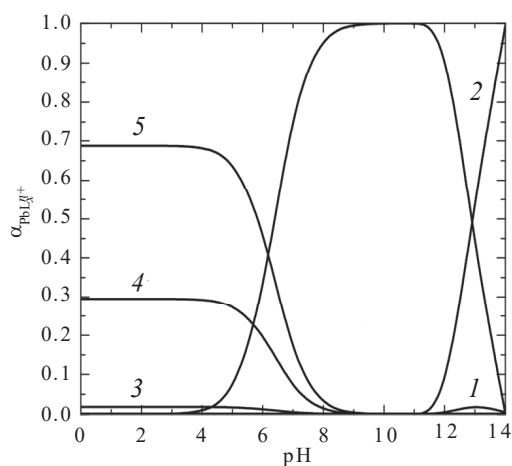
Исходя из результатов расчета можно заключить, что введение в раствор ионного обмена цитрат-ионов вне зависимости от pH не способствует интенсификации процесса: концентрационная плоскость растворимости сульфида свинца лежит выше, чем концентрационная плоскость растворимости сульфида кадмия. Это свидетельствует о том, что ионы свинца закомплексованы в растворе сильнее, чем Cd^{2+} , даже несмотря на формирование сильного гидроксоцитратного комплекса с кадмием $Cd(OH)Cit^{2-}$ ($pK_{\text{н}} = 9.3$). Кроме того, цитрат натрия относится к классу поверхностно-активных веществ, а следовательно, повышает вязкость среды, препятствуя тем самым движению ионов металла (Pb^{2+}) к поверхности пленки. Таким образом, ионам свинца в цитратной системе термодинамически более выгодно находиться в растворенном виде, чем формировать собственную твердую фазу.

Рассмотрим другой случай, когда в качестве лиганда в раствор вводится аммиак NH_4OH . Возможные комплексы с кадмием в аммиачной системе и гидроксокомплексы свинца, а также их константы равновесия приведены в табл. 3.2. Для этой системы был проведен аналогичный расчет и получены



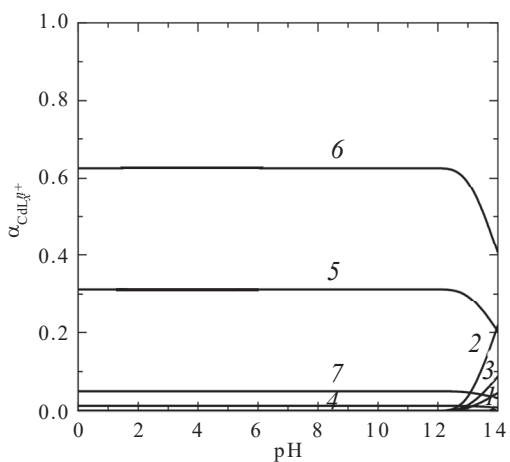
1 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 4 – CdCit^-
 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 5 – CdOHCit^{2-}
 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$

a



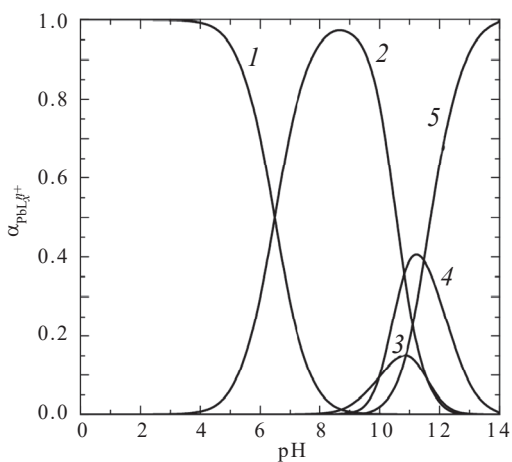
1 – $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 4 – $\text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}$
 2 – $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 5 – $\text{Pb}(\text{Cit})_3^{7-}$
 3 – $\text{Pb}(\text{Cit})^-$ 6 – $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$

б



1 – $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 5 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
 2 – $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 6 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$
 3 – $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 7 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
 4 – $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$

в



1 – Pb^{2+} 4 – $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$
 2 – PbOH^+ 5 – $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$
 3 – $\text{Pb}(\text{OH})_2$

з

Рис. 3.5. Диаграммы ионных равновесий в реакционных системах «соль металла – лиганд» при использовании в качестве лигандов цитрат-иона (*a, б*) и аммиака (*в, з*)

диаграммы распределения долевых концентраций имеющих в растворе комплексных ионов (см. рис. 3.5 (*в, з*)) при равновесной концентрации гидроксида аммония $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$ моль/л, а также концентрационные плоскости растворимости при варьировании содержания аммиака от 0 до 4.0 моль/л.

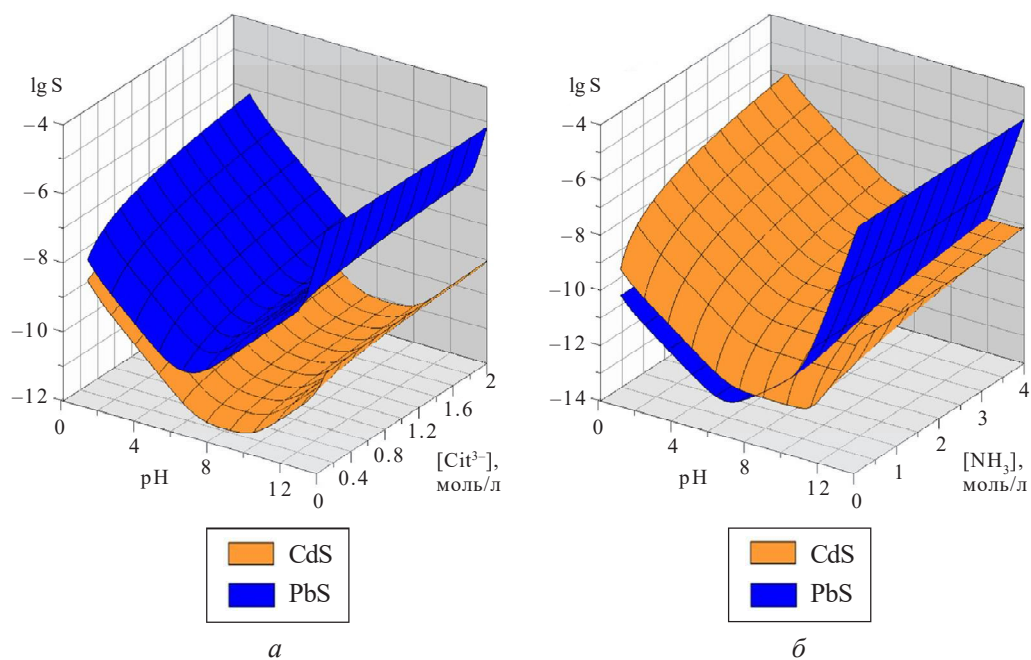


Рис. 3.6. Зависимость логарифма растворимости $\lg S_{\text{CdS}}$ и $\lg S_{\text{PbS}}$ от равновесных значений pH и концентрации комплексообразующих добавок при введении в реакционную смесь цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (а) и гидроксида аммония (NH_4OH) (б)

Т а б л и ц а 3.2

Базисные реакции в реакционной системе $\text{Cd}^{2+}\text{--Pb}^{2+}\text{--S}^{2-}\text{--NH}_4\text{OH}$

№ п/п	Базисные реакции	Значение концентративной константы нестойкости $pK_{\text{н}}$	Обозначение концентративной константы равновесия	Значение концентративной константы равновесия
1	$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	14	K_w	$1.00 \cdot 10^{-14}$
2	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})^+$	3.92	$k_1^{\text{Cd--OH}}$	$8.32 \cdot 10^3$
3	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$	7.65	$k_2^{\text{Cd--OH}}$	$4.46 \cdot 10^7$
4	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_3^-$	8.7	$k_3^{\text{Cd--OH}}$	$5.01 \cdot 10^8$
5	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	8.65	$k_4^{\text{Cd--OH}}$	$4.47 \cdot 10^8$
6	$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})^+$	7.52	$k_1^{\text{Pb--OH}}$	$3.31 \cdot 10^7$
7	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$	10.54	$k_2^{\text{Pb--OH}}$	$3.47 \cdot 10^{10}$
8	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_3^-$	13.95	$k_3^{\text{Pb--OH}}$	$8.91 \cdot 10^{13}$
9	$\text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$	16.3	$k_4^{\text{Pb--OH}}$	$2.00 \cdot 10^{16}$

№ п/п	Базисные реакции	Значение концентра- ционной константы нестойкости $pK_{\text{н}}$	Обозначение концентра- ционной константы равновесия	Значение концентра- ционной константы равновесия
10	$\text{Cd}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.51	$k_1^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	323.59
11	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.47	$k_2^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	$2.95 \cdot 10^4$
12	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5.77	$k_3^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	$5.89 \cdot 10^5$
13	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	6.56	$k_4^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	$3.63 \cdot 10^6$
14	$\text{Cd}^{2+} + 5\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	6.26	$k_5^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	$1.82 \cdot 10^6$
15	$\text{Cd}^{2+} + 6\text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	4.56	$k_6^{\text{Cd}-\text{NH}_3}$	$3.63 \cdot 10^4$
16	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	—	$k_1^{\text{S}-\text{H}}$	0.4
17	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^-$	—	$k_2^{\text{S}-\text{H}}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$

Из рис. 3.5 (в, г) видно, что во всем диапазоне pH ионы Cd^{2+} связаны в комплексы $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 6.26$), $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 6.56$) и в меньшей степени $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($pK_{\text{н}} = 4.56$) средней силы. Со свинцом аммиак не образует комплексов, поэтому основной вклад в общую концентрацию свинца вносят только гидроксокомплексы в щелочной области pH (PbOH^+ ($pK_{\text{н}} = 7.52$), $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($pK_{\text{н}} = 10.54$), $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ($pK_{\text{н}} = 13.95$), $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ($pK_{\text{н}} = 16.3$)). Поэтому до pH ~ 8 растворимость CdS превышает растворимость сульфида свинца (ионы Pb^{2+} находятся в растворе в свободном состоянии), следовательно, эта область pH является благоприятной для протекания ионного обмена. Однако стоит помнить, что используемый водный раствор аммиака – слабое основание, поэтому для него характерна слабощелочная область pH, в которой свинец находится в растворе в виде гидроксокомплексов. Следовательно, несмотря на пересечение плоскостей растворимости, водный раствор аммиака не представляет благоприятную среду для ионного обмена.

4. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

4.1. Химические транспортные реакции

Методы выращивания кристаллов и пленок из газовой фазы условно делятся на методы, основанные на чисто физической конденсации (*сублимация-конденсация*) и методы с участием химической реакции, продуктом которой является кристаллизующее вещество (*методы химического транспорта и разложения или восстановления газообразных соединений*). Газофазное выращивание можно проводить при температурах существенно ниже температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) материалов. Часто его используют для получения тугоплавких материалов, инконгруэнтно плавящихся соединений и веществ, склонных к полиморфизму (когда нужно получить низкотемпературную модификацию).

Из газовой фазы выращивают в первую очередь соединения $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ (PbS), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP), Al_2O_3 (сапфир), SiO_2 ($T_{\text{размягч}} = 1400^\circ\text{C}$).

Пример выращивания методом разложения – необратимое разложение моносилана ($T \sim 1000^\circ\text{C}$): $SiH_{4(g)} \xrightarrow{T \sim 1000^\circ\text{C}} Si_{(тв)} + 2H_{2(g)}$.

Кристаллизация с участием химических реакций применяется, если вещество имеет низкое давление собственных паров ниже $T_{\text{пл}}$ или нарушает свою стехиометрию в процессе сублимации.

Выращивание методом химического транспорта ведут в замкнутых или квазизамкнутых системах, методом разложения (или восстановления) газообразных соединений – в проточных системах.

Химическими транспортными реакциями (ХТР) называют обратимые гетерогенные реакции с участием газовой фазы, приводящие к образованию промежуточных газообразных продуктов, с помощью которых можно осуществить транспорт (перенос) вещества между двумя реакционными зонами с различными давлениями и температурами.

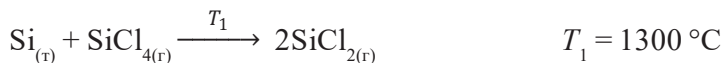
Обычно используют установки с разностью температур.

Метод ХТР позволяет синтезировать соединения полупроводников и диэлектриков, получать чистые вещества в виде совершенных монокристаллов и эпитаксиальных (монокристаллических) тонких пленок. Примеры материалов, получаемых этим методом: ZnS, ZnSe, CdS, PbS, PbSe, PbTe, SnS, SnSe, SnTe, GaAs, GaP и многие другие.

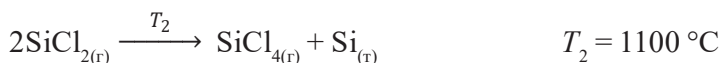
Химический транспорт применяют и для очистки материалов: если вещество переводят в соединение, более летучее, чем примеси и другие компоненты, то при последующем разложении этого соединения можно получить очищенный продукт.

Рассмотрим пример очистки кремния путем его химического транспорта в виде дигалогенида. Процесс идет в две стадии.

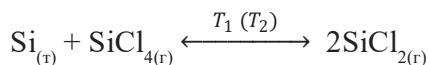
1. На первой стадии кремний обрабатывают тетрахлоридом кремния (SiCl_4) при температуре 1300°C , что приводит к образованию газообразного дихлорида кремния (SiCl_2) в первой зоне реактора:



2. Затем газообразный продукт переносится во вторую, более холодную зону реактора, где снова выделяется кремний:



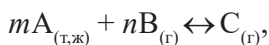
Приведенные реакции обратимы. Суммарная реакция будет выглядеть таким образом:



В ХТР обычно имеется два или три участника:

- конденсированное вещество, переводимое в газовую фазу (в нашем примере – очищаемое вещество, Si);
- специальный газообразный реагент (в нашем примере – SiCl_4);
- иногда вводят инертный газ-носитель, потоком которого осуществляется перенос из зоны источника в зону конденсации.

Уравнение транспортной реакции в общем виде можно представить так:



где А – исходное вещество источника (в твердой или жидкой фазе); В – газообразный реагент (чаще всего галоген), образующий с А промежуточное газообразное соединение С.

В первой зоне реактора (*зоне источника*) реакция должна идти слева направо, во второй зоне реактора (*зоне конденсации*) – справа налево.

С точки зрения организации переноса существуют *три схемы химического транспорта*.

Рассмотрим их на примере химической реакции $mA_{(т, ж)} + nB_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$:

1) процесс замкнутый. Перенос осуществляется молекулярной или конвективной диффузией без принудительного потока (рис. 4.1, а);

2) процесс замкнутый. Транспорт осуществляется принудительно потоком газа-реагента (В) или газа-носителя (рис. 4.1, б);

3) процесс разомкнутый. Синтез и очистка летучего соединения (С) проводится вне реактора. Транспорт осуществляется принудительно потоком газа-реагента (В) или газа-носителя (рис. 4.1, в).

Скорость переноса в большинстве случаев лимитируется перемещением газов между зонами реакций.

Реакторы для метода ХТР изготавливают из особо чистого кварцевого стекла, корунда Al_2O_3 , стеклоглелерода, карбида кремния SiC.

Реагент (В) и газ-носитель, а также примеси в их составе часто могут внедряться в образующуюся твердую фазу, загрязняя ее, поэтому их предварительно очищают. Кроме того, уменьшают количество газа-носителя, вводимого в процесс, либо используют такие газы, которые входят в состав твердой фазы (например, $SiCl_4$ для выращивания или очистки кремния).

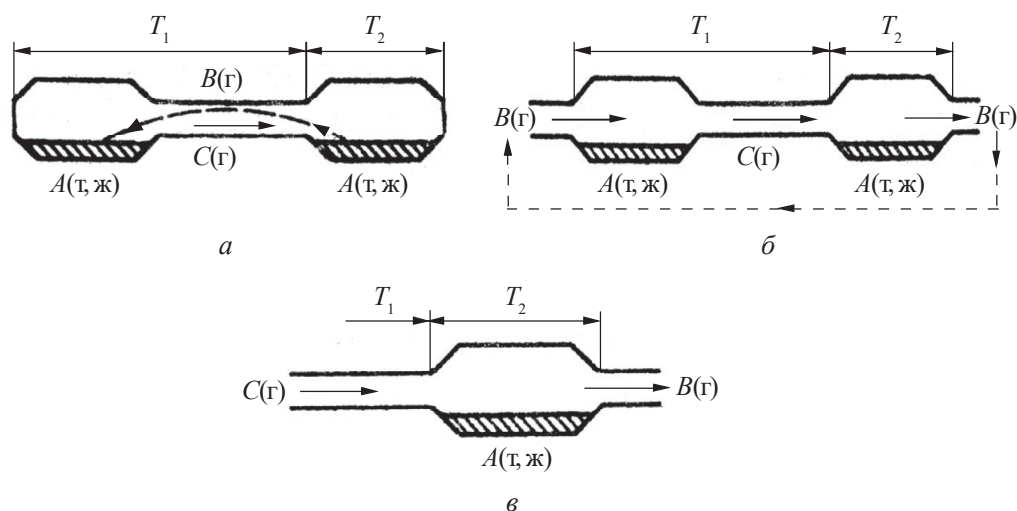


Рис. 4.1. Варианты схем химического транспорта: замкнутый процесс при переносе вещества молекулярной или конвективной диффузией (а), замкнутый процесс при переносе вещества потоком газа-носителя (б), разомкнутый процесс при синтезе летучего соединения вне реактора (в)

В лабораторных условиях для получения полупроводниковых соединений можно организовать, например, замкнутый процесс химического транспорта в запаянной ампуле (рис. 4.2).

В ампулу из кварцевого стекла загружают транспортируемое полупроводниковое соединение и компонент-переносчик. Ампулу размещают в печи вертикально, и в процессе химического транспорта рост монокристалла (или пленки) идет в верхней части ампулы или на подложке.

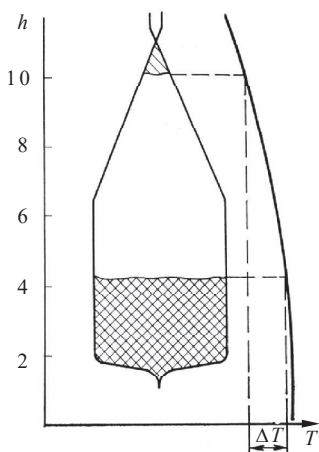


Рис. 4.2. Выращивание монокристалла в запаянной ампуле методом химических транспортных реакций (замкнутый процесс)

4.2. Направление химических транспортных реакций

Направление и эффективность переноса определяются изменением свободной энергии в ходе реакции:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

где ΔH° , ΔS° – стандартные изменения энтальпии и энтропии соответственно в ходе реакции при температуре T .

Если ΔS° мало, то направление переноса определяется только знаком ΔH° . При этом если транспорт нужно провести из зоны I в зону II, то константа равновесия прямой реакции в зоне II должна быть ниже, чем в зоне I. Это вытекает из следующих соображений. Как известно из химической термодинамики,

$$\ln K_{\text{пр}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Рассмотрим разность логарифмов констант равновесия прямой реакции ($K_{\text{пр}}$) в зонах I и II при температурах первой и второй зоны (T_1 и T_2)

$$\ln K_{\text{пр},1} - \ln K_{\text{пр},2} = -\frac{\Delta H_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta H_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ}{R} \quad (4.1)$$

Если разность температур T_1 и T_2 мала, то можно с большой точностью принять, что $\Delta H_1^\circ \approx \Delta H_2^\circ \approx \Delta H^\circ$, $\Delta S_1^\circ \approx \Delta S_2^\circ \approx \Delta S^\circ$. Тогда

$$\ln K_{\text{пр},1} - \ln K_{\text{пр},2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Чтобы в зоне I шла прямая реакция разложения транспортируемого вещества, а в зоне II шло его обратное выделение, нужно, чтобы константа равновесия прямой реакции разложения $K_{\text{пр}}$ в зоне I была больше, чем в зоне II:

$$\ln K_{\text{пр},1} - \ln K_{\text{пр},2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad (4.2)$$

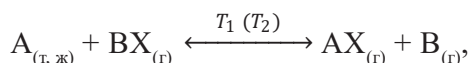
Отсюда следует, что если реакция образования легколетучего соединения эндотермическая ($\Delta H^\circ > 0$), то, чтобы шел перенос из зоны I в зону II, должно выполняться условие $T_1 > T_2$, т. е. в зоне I нужно создать более высокую температуру, чем в зоне II (перенос должен идти из более горячей зоны в более холодную). Наоборот, если реакция экзотермическая ($\Delta H^\circ < 0$), то должно выполняться условие $T_1 < T_2$, т. е. в зоне I нужно создать более низкую температуру, чем в зоне II (перенос должен идти из более холодной зоны в более горячую).

На практике направление переноса проще всего задавать с помощью температуры. Однако величину ΔG° можно изменять и с помощью изменения давления в зонах I и II, задавая парциальные давления газообразных компонентов реакции.

4.3. Классификация химических транспортных реакций

В соответствии с классификацией А. И. Беляева ХТР делят на три типа:

1. Реакции с вытеснением (восстановлением) транспортируемого элемента из его парообразного соединения более активным элементом:

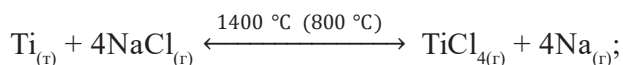


где А – транспортируемое вещество; ВХ – соединение более активного элемента В. Процесс обычно эндотермичен, поэтому чаще (но не всегда) в первой зоне реактора создают температуру (T_1) более высокую, чем во второй (T_2): $T_1 > T_2$.

В качестве активного элемента часто используют H, Na, Mg, Ca, Zn, Sn, Al, РЗЭ, а также соединения (оксид углерода, углеводороды, гидриды металлов и др.). Реакция записана в общем виде, для различных элементов стехиометрические коэффициенты могут различаться.

П р и м е р ы ХТР этого типа:

– очистка титана при взаимодействии с парами хлористого натрия в вакууме:

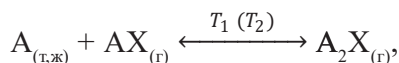


– перенос парами воды тугоплавкого вольфрама в виде летучего окисла WO_3 с горячей нити накаливания (в осветительных лампах) или с подогревателя катода (в электровакуумных приборах) в более холодные области прибора (экраны, стенки колбы и т. п.);



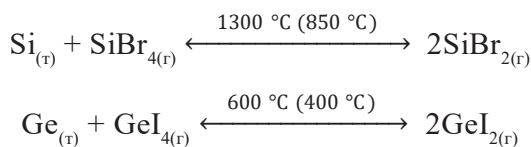
Последняя реакция приводит к утончению вольфрамовых нитей и подогревателей катодов, и они со временем перегорают.

2. Реакции образования соединений пониженной валентности с их последующим диспропорционированием:

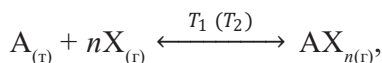


где часто X – галоген, O, S, Se.

П р и м е р ы:

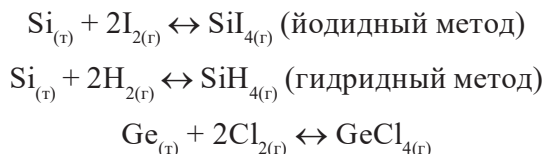


3. Реакции синтеза и термической диссоциации летучих соединений:



где X – водород, галогены (если йод, то очистка называется йодидным рафинированием). Процесс обычно экзотермичен, поэтому чаще (но не всегда) создают условия $T_1 < T_2$.

П р и м е р ы:



Если в зоне конденсации в парогазовой фазе находится другой элемент или его соединение, то в результате химического взаимодействия в конденсированную фазу выделится соединение двух элементов. Следовательно, можно получать твердые растворы. Рассмотрим для примера получение эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе теллуридов свинца и олова (PbTe – SnTe) (рис. 4.3).

В зону источника II помещают предварительно синтезированный твердый раствор. В реактор подают парогазовую смесь реагента-йода (зона I) с газом-носителем (Ar). Ведется транспорт двух нелетучих компонентов – свинца и олова – в зону конденсации III. Их летучие соединения образуются в зоне

источника II при взаимодействии с йодом. Вместе с переходящим в паровую фазу теллуром они переносятся аргоном в зону конденсации, где на подложке из теллурида свинца идет гетерогенная реакция между компонентами парогазовой фазы с образованием эпитаксиального слоя твердого раствора.

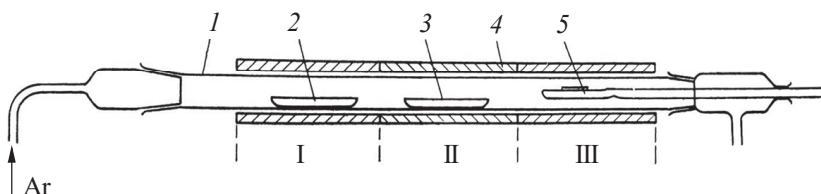


Рис. 4.3. Схема установки для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе теллуридов свинца и олова:

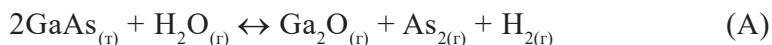
I–III – зоны; 1 – кварцевый реактор; 2 – лодочка с йодом; 3 – лодочка с твердым раствором; 4 – трехзонная печь; 5 – держатель с лодочкой. Подложка – PbTe

В данном примере замкнутый процесс химического транспорта организован в проточной системе типа открытой кварцевой трубы.

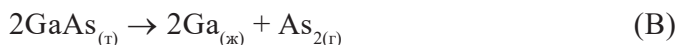
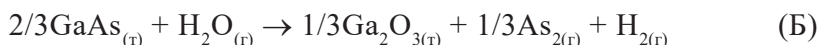
4.4. Термодинамический расчет химического транспорта арсенида галлия парами воды

Рассмотрим пример термодинамического расчета для решения конкретной задачи полупроводниковой технологии – эпитаксиального выращивания монокристаллических пленок GaAs методом химического транспорта (этот пример расчета полностью взят из книги: *Барыбин А. А., Томилин В. И., Шаповалов В. И.* Физико-технологические основы макро-, микро- и нанoeлектроники. М.: Физматлит, 2011. 784 с.).

При химическом транспорте арсенида галлия роль транспортного агента могут выполнять пары воды H_2O . При этом основная газотранспортная реакция будет иметь вид



Наряду с основной реакцией в изучаемой системе могут протекать конкурирующие реакции, препятствующие транспорту арсенида галлия в газовой фазе с помощью паров воды:



В результате этих побочных процессов часть галлия связывается в побочные конденсированные фазы – твердый окисел $Ga_2O_{3(r)}$ и жидкий галлий $Ga_{(ж)}$.

Подавление конкурирующих реакций возможно при условии, если их изобарный потенциал положителен ($\Delta G > 0$). В этом случае реакции (Б) и (В) будут смещены влево и образования твердого окисла $\text{Ga}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ и жидкого галлия $\text{Ga}_{(\text{ж})}$ наблюдаться не будет.

Изобарный потенциал реакции рассчитывают по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\prod_i p_i^{v_i}}{K_p(T)} = RT \ln \prod_i p_i^{v_i} - RT \ln K_p(T), \quad (4.3)$$

где, как известно, $\prod_i p_i^{v_i}$ – произведение парциальных давлений компонентов – участников реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам v_i , причем для исходных веществ принимают, что $v_i > 0$, а для продуктов реакции $v_i < 0$; $K_p(T)$ – константа равновесия реакции в p -шкале при температуре T .

Возможность кристаллизации GaAs в соответствии с газотранспортной реакцией (А) при условии подавления конкурирующих реакций (Б) и (В) можно оценить по составу газовой фазы. При протекании только реакции (А) в системе устанавливается равновесие, в котором парциальные давления газообразных компонентов реакции равны p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{Ga}_2\text{O}}$ и p_{As_2} . Эти давления в общем случае отличаются от равновесных давлений \bar{p}_{H_2} , \bar{p}_{As_2} и $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$, характерных для побочных реакций. Можно считать, при подавлении конкурирующих реакций основная реакция «навязывает» побочным реакциям (Б) и (В) свои парциальные давления. Это важно, поскольку от величин парциальных давлений зависит изобарно-изотермический потенциал ΔG реакций.

Кроме того, ΔG зависит от температуры. Поэтому необходимо выяснить, каким образом от температуры зависят константы равновесия реакций (А), (Б) и (В):

$$K_{p1}(T) = \frac{p_{\text{Ga}_2\text{O}} \cdot p_{\text{As}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.4)$$

$$K_{p2}(T) = \frac{p_{\text{As}_2}^{1/3} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.5)$$

$$K_{p3}(T) = p_{\text{As}_2} \quad (4.6)$$

С определения температурной зависимости констант равновесия и начинаем расчет.

4.4.1. Определение температурного хода констант равновесия реакций

Определим температурный ход констант равновесия реакций $K_{p1}(T)$, $K_{p2}(T)$ и $K_{p3}(T)$ для реакций (А) – (В) на основании справочных таблиц стандартных термодинамических величин (табл. 4.1).

В табл. 4.1 использована обобщенная энергетическая функция – приведенная энергия Гиббса

$$\Phi_{T(k)} = - \frac{\Delta G_{T(k)}^{\circ} - \Delta H_{298(k)}^{\circ}}{T},$$

где $\Delta G_{T(k)}^{\circ}$ – стандартная мольная энергия Гиббса (стандартный изобарный потенциал) образования чистого вещества k из простых веществ при температуре T , кДж/моль (ккал/моль); $\Delta H_{298(k)}^{\circ}$ – стандартная мольная теплота (энтальпия) образования чистого вещества k из простых веществ при температуре T , кДж/моль (ккал/моль).

Отсюда

$$\Delta G_{T(k)}^{\circ} = \Delta H_{298(k)}^{\circ} - T\Phi_{T(k)} \quad (4.7)$$

Т а б л и ц а 4.1

Стандартные термодинамические свойства компонентов реакций

Функция	T, К	Вещество (состояние)							
		H ₂ (г)	H ₂ O (г)	As ₂ (г)	As ₄ (г)	Ga ₂ O (г)	Ga ₂ O ₃ (г)	Ga (ж)	GaAs (т)
$\Phi_{T(k)}$, кал/(моль · К)	700	33.15	47.41	59.60	80.34	73.03	25.63	19.90	16.27
	800	33.72	48.09	60.29	81.88	74.07	27.38	20.79	16.76
	900	34.25	48.75	60.95	83.34	75.08	29.07	21.57	17.20
	1000	34.76	49.38	61.58	84.76	76.04	30.71	22.27	17.65
	1100	35.24	49.99	62.17	86.11	76.96	32.30	22.90	18.10
	1200	35.69	50.58	62.74	87.35	77.83	33.82	23.48	18.43
	1300	36.13	51.14	63.28	88.56	78.66	35.24	24.01	18.88
$\Delta H_{298(k)}^{\circ}$, ккал/моль	298	0	–57.8	48.0	34.5	–19.7	–240	1.335	–17.7

Как известно, стандартный изобарный потенциал реакции ΔG_T° и стандартную мольную теплоту реакции ΔH_T° при температуре T можно рассчитать по формулам

$$\Delta G_T^\circ = \sum_k \nu_k \Delta G_{T(k)}^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta G_{T(\text{прод})}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta G_{T(\text{исх})}^\circ, \quad (4.8)$$

$$\Delta H_T^\circ = \sum_k \nu_k \Delta H_{T(k)}^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta H_{T(\text{прод})}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta H_{T(\text{исх})}^\circ \quad (4.9)$$

(индексы «прод» и «исх» показывают, что величина берется для продукта или исходного вещества в реакции).

Подставим в формулу (4.8) выражение (4.7):

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \sum_k \nu_k \Delta G_{T(k)}^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta G_{T(\text{прод})}^\circ - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta G_{T(\text{исх})}^\circ = \\ &= \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} (\Delta H_{298}^\circ (\text{прод}) - T\Phi_{T(\text{прод})}) - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} (\Delta H_{298}^\circ (\text{исх}) - T\Phi_{T(\text{исх})}) = \\ &= \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta H_{298}^\circ (\text{прод}) - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta H_{298}^\circ (\text{исх}) - T \left(\sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Phi_{T(\text{прод})} - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Phi_{T(\text{исх})} \right) \end{aligned}$$

В этом выражении первые два члена представляют собой стандартную мольную теплоту реакции ΔH_T° (см. (4.9)) при температуре 298 К:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta H_{298}^\circ (k) = \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta H_{298}^\circ (\text{прод}) - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta H_{298}^\circ (\text{исх}), \quad (4.10)$$

а выражение в скобках можно назвать обобщенной энергетической функцией реакции при температуре T :

$$\Delta \Phi_T = \sum_k \nu_k \Delta \Phi_{T(k)} = \sum_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} \Delta \Phi_{T(\text{прод})} - \sum_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}} \Delta \Phi_{T(\text{исх})} \quad (4.11)$$

Таким образом, с помощью таблиц стандартных термодинамических величин стандартный изобарный потенциал реакции при температуре T можно рассчитать по выражению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta \Phi_T \quad (4.12)$$

С другой стороны, стандартный изобарный потенциал реакции связан с ее константой равновесия:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p(T),$$

откуда

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Подставляя формулу (4.12) в последнее выражение, получаем уравнение для расчета температурной зависимости константы равновесия реакции

$$\ln K_p(T) = -\frac{\Delta H_{298}^\circ - T\Delta\Phi_T}{RT},$$

или

$$\ln K_p(T) = \frac{1}{R} \left(\Delta\Phi_T - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} \right) \quad (4.13)$$

Температурный ход констант равновесия изучаемых реакций определяем с использованием справочных таблиц (табл. 4.1), подставляя в формулу (4.13) величину ΔH_{298}° , рассчитываемую только для одной температуры (298 К) по формуле (4.10), и величины $\Delta\Phi_T$, рассчитываемые по формуле (4.11) для различных температур.

Для вычислений удобно составить таблицу (например, для реакции (А) – табл. 4.2), в которую переносятся часть справочных данных из табл. 4.1, относящихся только к веществам, участвующим в конкретной рассматриваемой реакции. В этой же таблице указываются стехиометрические числа компонентов реакции и вносятся результаты промежуточных расчетов.

Например, для основной газотранспортной реакции (А) по формуле (4.10) стандартная мольная теплота при температуре 298 К будет равна

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{298(\text{Ga}_2\text{O})}^\circ + \Delta H_{298(\text{As}_2)}^\circ + \Delta H_{298(\text{H}_2)}^\circ - 2 + \Delta H_{298(\text{GaAs})}^\circ - \Delta H_{298(\text{H}_2\text{O})}^\circ = \\ &= -19.7 + 48.0 + 2 \cdot 17.7 + 57.8 = 121.5 \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right) = \\ &= 121.5 \cdot 4.184 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = 508,356 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) \end{aligned}$$

Здесь нужно обратить внимание, что в справочной таблице исходные данные приведены в ккал/моль, поэтому результат нужно перевести в систему СИ.

По формуле (4.11) при температуре 700 К

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{T=700} &= \Phi_{700(\text{Ga}_2\text{O})} + \Phi_{700(\text{As}_2)} + \Phi_{700(\text{H}_2)} - 2\Phi_{700(\text{GaAs})} - \Phi_{700(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= 73.03 + 59.60 + 33.15 - 2 \cdot 16.27 - 47.41 = 85.83 \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \\ &= 85.83 \cdot 4.184 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = 359.113 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \end{aligned}$$

Аналогично рассчитываем $\Delta\Phi_T$ при других температурах.

По формуле (4.13) логарифм константы равновесия при 700 К

$$\ln K_p(700 \text{ К}) = \frac{1}{R} \left(\Delta \Phi_{700} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} \right) = \frac{1}{8.314} \left(359.113 - \frac{508356}{700} \right) = -44.16,$$

откуда $K_p(700 \text{ К}) = \exp(-44.16) = 6.66 \cdot 10^{-20}$. Поскольку рассматриваем первую реакцию (А), подставляем к обозначению $K_p(T)$ индекс «1» (табл. 4.2).

Также определяем константы равновесия реакции (А) при остальных температурах в заданном температурном интервале (700–1300 К). Результаты расчетов и итоги промежуточных вычислений внесены в табл. 4.2. Для конкурирующих реакций (Б) и (В) расчет температурных зависимостей констант равновесия аналогичен.

Т а б л и ц а 4.2

Расчет стандартной мольной энтальпии ΔH_{298}° , функции $\Delta \Phi_T$ и констант равновесия реакции (А) при различных температурах

Справочные данные									
Вещество	Стехиометрическое число ν_k	$\Delta H_{298}^\circ(k)$, ккал/моль	$\Delta \Phi_T(k)$, кал/(моль · К) при различной температуре T, К						
			700	800	900	1000	1100	1200	1300
GaAs(т)	–2	–17.7	16.27	16.76	17.20	17.65	18.10	18.43	18.88
H ₂ O(г)	–1	–57.8	47.41	48.09	48.75	49.38	49.99	50.58	51.14
Ga ₂ O(г)	1	–19.7	73.03	74.07	75.08	76.04	76.96	77.83	78.66
As ₂ (г)	1	48	59.60	60.29	60.95	61.58	62.17	62.74	63.28
H ₂ (г)	1	0	33.15	33.72	34.25	34.76	35.24	35.69	36.13
Результаты расчета									
–	–	ΔH_{298}° , ккал/моль	$\Delta \Phi_T(k)$, кал/(моль · К)						
–	–	121.5	85.83	86.47	87.13	87.7	88.18	88.82	89.17
–	–	ΔH_{298}° , кДж/моль	$\Delta \Phi_T(k)$, Дж/(моль · К)						
–	–	508.356	359.11	361.79	364.55	366.94	368.95	371.62	373.09
–	–	–	$\ln K_{p1}(T)$						
–	–	–	–44.16	–32.91	–24.09	–17.01	–11.21	–6.26	–2.16
–	–	–	$K_{p1}(T)$						
–	–	–	6.66E–20	5.07E–15	3.45E–11	4.10E–08	1.35E–05	1.92E–03	1.15E–01

Используя данные табл. 4.2 (для основной газотранспортной реакции (А)), а также данные аналогичных расчетов для конкурирующих реакций (Б) и (В), можно построить графики температурных зависимостей констант равновесия для всех трех реакций (рис. 4.4).

Далее рассчитываем состав газовой фазы в системе с учетом того, что, когда в ней протекает преимущественно основная реакция (А), она, как было указано выше, «навязывает» свои равновесные парциальные давления побочным реакциям.

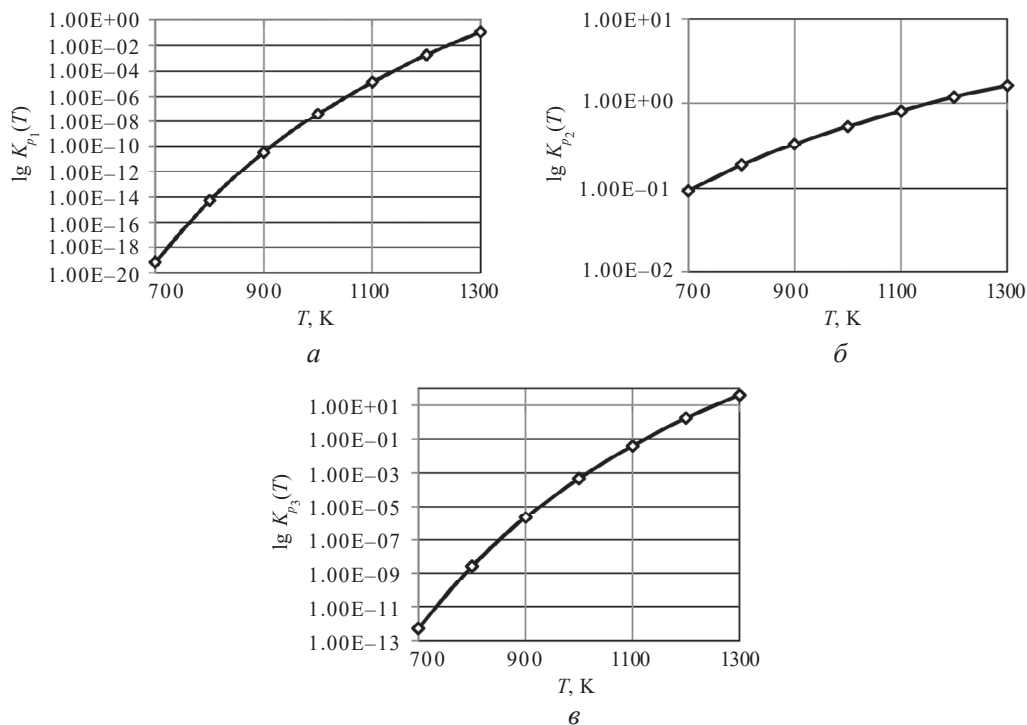


Рис. 4.4. Зависимость $\lg K_{p1}(T)$ для основной – А (а) и конкурирующих – Б (б) и В (в) газотранспортных реакций

4.4.2. Расчет состава газовой фазы

Обычно процесс химического транспорта проводится в открытых проточных системах при общем давлении 1 атм. Однако для общности допустим, что система закрытая. Тогда общее давление P в ней будет определяться суммой парциальных давлений газов, участвующих в реакции (А), и дополнительным давлением газа-носителя, которым в нашем случае является водород:

$$P = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Ga}_2\text{O}} + p_{\text{As}_2} + p_{\text{H}_2} \quad (4.14)$$

Общее давление P подаваемого в систему газа, когда реакция еще не началась: $P = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + p_{\text{H}_2}^{\circ}$.

В этой формуле индекс « \circ » означает, что давление соответствующего компонента задается системе изначально, скажем, тем, кто ведет процесс. На вход системы в качестве газа-носителя подается водород под давлением $p_{\text{H}_2}^{\circ}$, который насыщен парами воды с парциальным давлением $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ путем пропускания газа-носителя через специальный сосуд с водой, называемый барботером. Парциальное давление воды $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ регулируется оператором путем изменения температуры барботера и может быть определено по точке росы увлажненного водорода. Относительная влажность водорода задается параметром

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{H}_2}^0} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^0 RT V_{\text{системы}}}{V_{\text{системы}} n_{\text{H}_2}^0 RT} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^0}{n_{\text{H}_2}^0}, \quad (4.15)$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ и $n_{\text{H}_2}^{\circ}$ – число молей паров воды и водорода, вводимых в систему.

Таким образом, параметр a является регулирующим и определяет давления остальных компонентов реакции (А). Обычно величину a задают в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} .

Пусть для примера в нашей системе создано общее давление $P = 1$ атм = 760 мм рт. ст. и задается несколько значений влажности, отвечающих точкам росы +20 °С, +10 °С, +5 °С, 0 °С, –5 °С, –10 °С. Определим для этих условий относительную влажность водорода. Общее давление P подаваемого в систему газа до начала реакции $P = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + p_{\text{H}_2}^{\circ}$. Поэтому

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{H}_2}^0} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}^0}$$

По точкам росы с помощью справочных таблиц определяем соответствующие давления насыщенного водяного пара. Например, при +20 °С:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 17.53 \text{ Торр}, \quad a = \frac{17.54}{760 - 17.54} = 0.0236. \text{ Результаты заносим в табл. 4.3.}$$

Введем в расчет еще один параметр – степень превращения воды (α), под которым будем понимать долю молекул воды от начального их количества, которая вступила в реакцию (А) к моменту наступления равновесия.

Используя параметр a и степень превращения воды α , выведем выражения для равновесных парциальных давлений всех компонентов реакции.

Для рассуждений удобно изобразить схему, подобную следующей. Запишем еще раз реакцию (А) и под каждым ее газообразным компонентом укажем последовательно в четырех строчках начальное число молей паров, его изменение за счет протекания реакции (сколько израсходовано или образовалось к моменту наступления равновесия) и получившееся конечное число молей.

До начала реакции в системе были только газ водород в количестве $n_{\text{H}_2}^0$, заданном его давлением $p_{\text{H}_2}^0$, и пары воды в количестве, заданном относительной влажностью водорода ($n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \alpha n_{\text{H}_2}^0$, см. (4.15)).

Т а б л и ц а 4.3

Расчет относительной влажности газа-носителя

Точка росы, °С	+20	+10	+5	0	–5	–10
$p_{\text{H}_2\text{O}}^0$, мм рт. ст.	17.54	9.21	6.54	4.579	3.008	1.946
Относительная влажность α газа-носителя (H_2)	0.0236	0.0123	0.0087	0.0061	0.0040	0.0026

В ходе реакции к моменту наступления равновесия будет израсходовано $\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей паров воды (вторая строчка схемы). При этом в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакции будет образовано по столько же молей газов – продуктов реакции: $\text{Ga}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{As}_{2(г)}$ и $\text{H}_{2(г)}$ (третья строчка схемы).

После окончания реакции (в момент наступления равновесия) в системе установится следующее равновесное число молей паров веществ:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = (1 - \alpha)n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = (1 - \alpha)\alpha n_{\text{H}_2}^0 \\
 n_{\text{Ga}_2\text{O}} &= \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0 \\
 n_{\text{As}_2} &= \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0
 \end{aligned}
 \tag{4.16}$$

Наименование показателя	2GaAs + (г)	H ₂ O ↔ (г)	Ga ₂ O + (г)	As ₂ + (г)	H ₂ (г)
Число молей паров веществ в исходном состоянии системы (до начала реакции)	–	$n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	–	–	$n_{\text{H}_2}^0$
Число молей паров исходных веществ, прореагировавших в ходе реакции (к моменту наступления равновесия)	–	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	–	–	–
Число молей паров продуктов, которое образовалось во время реакции	–	–	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$
Конечное число молей паров веществ после завершения реакции	–	$(n_{\text{H}_2}^0 - \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0)$	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$\alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$(n_{\text{H}_2}^0 - \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0)$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 + \alpha n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = n_{\text{H}_2}^0 + \alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0 = (1 + \alpha \alpha) n_{\text{H}_2}^0$$

Полное число газовых молей в системе

$$\begin{aligned} n &= n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Ga}_2\text{O}} + n_{\text{As}_2} + n_{\text{H}_2} = \\ &= (1 - \alpha) \alpha n_{\text{H}_2}^0 + \alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0 + \alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0 + (1 + \alpha \alpha) n_{\text{H}_2}^0 = \\ &= (a - \alpha a + 2\alpha a + 1 + \alpha a) n_{\text{H}_2}^0 = [1 + (1 + 2\alpha) a] n_{\text{H}_2}^0 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Парциальные давления каждого компонента рассчитываются по формуле $p_k = N_k \cdot P$, где N_k – мольная доля компонента, $N_k = n_k/n$. При этом, поскольку относительная влажность водорода a задана очень маленькой ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-2}), формулы можно упрощать, записывая приближенные равенства:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} P = \frac{(1 - \alpha) \alpha n_{\text{H}_2}^0}{[1 + (1 + 2\alpha) a] n_{\text{H}_2}^0} P = \frac{(1 - \alpha) a}{1 + (1 + 2\alpha) a} P \approx (1 - \alpha) a P \quad (4.18)$$

$$p_{\text{Ga}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Ga}_2\text{O}}}{n} P = \frac{\alpha \alpha n_{\text{H}_2}^0}{[1 + (1 + 2\alpha) a] n_{\text{H}_2}^0} P = \frac{\alpha a}{1 + (1 + 2\alpha) a} P \approx \alpha a P \quad (4.19)$$

$$p_{\text{As}_2} = p_{\text{Ga}_2\text{O}} \approx \alpha a P \quad (4.20)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} P = \frac{(1 + \alpha a) n_{\text{H}_2}^0}{[1 + (1 + 2\alpha) a] n_{\text{H}_2}^0} P = 1 + \frac{\alpha a}{1 + (1 + 2\alpha) a} P \approx P \quad (4.21)$$

Таким образом, для расчета парциальных давлений по формулам (4.18–4.21) нам нужно знать общее давление P в системе, влажность водорода a и найти степень превращения воды α . Последнее можно сделать, подставляя выражения (4.18–4.21) в закон действующих масс для рассматриваемой реакции (А):

$$K_{p1}(T) = \frac{p_{\text{Ga}_2\text{O}} p_{\text{As}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\alpha a P)^2 P}{(1 - \alpha) a P} = \frac{\alpha^2 a P^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{Отсюда } \alpha^2 a P^2 + K_{p1}(T) \alpha - K_{p1}(T) = 0 \mid \cdot \frac{1}{a P^2} \neq 0$$

$$\alpha^2 + \frac{K_{p1}(T)}{a P^2} \alpha - \frac{K_{p1}(T)}{a P^2} = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-\frac{K_{p1}(T)}{a P^2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_{p1}(T)}{a P^2}\right)^2 + \frac{4 K_{p1}(T)}{a P^2}}}{2}$$

Поскольку $K_{p1}(T)$, a и P положительные, корень из числа – величина неотрицательная, а α может быть только положительной, заменяем знак « \pm » на « $+$ »:

$$\begin{aligned}\alpha_{1,2} &= \frac{\frac{\sqrt{K_{p1}^2(T) + 4K_{p1}(T)aP^2}}{(aP^2)^2} - \frac{K_{p1}(T)}{aP^2}}{2} = \frac{\sqrt{K_{p1}^2(T) + 4K_{p1}(T)aP^2} - K_{p1}(T)}{2aP^2} = \\ &= \frac{\sqrt{K_{p1}^2(T) + \frac{4K_{p1}(T)aP^2}{K_{p1}(T)}} - K_{p1}(T)}{2aP^2} = \frac{1}{2aP^2} \left[\sqrt{K_{p1}^2(T) \left(1 + \frac{4aP}{K_{p1}(T)}\right)} - K_{p1}(T) \right] = \\ &= \frac{K_{p1}(T)}{2aP^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4aP^2}{K_{p1}(T)}} - 1 \right) \quad (4.22)\end{aligned}$$

С помощью формулы (4.22) вычисляем степень превращения α в зависимости от общего давления P в системе, температуры и влажности водорода a . Ранее задавали $P = 1$ атм. Температурная зависимость константы равновесия определена выше (см. табл. 4.2, рис. 4.4, a). Влажность водорода также известна (см. табл. 4.3). Все результаты сводятся в табл. 4.4.

Например, при температуре 700 К $K_{p1}(T) = 6.66 \cdot 10^{-20}$. При этом, если влажность водорода равна 0.0236, степень превращения воды равняется

$$\alpha = \frac{6.66 \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 0.0236 \cdot 1^2} \left(\sqrt{\frac{1 + 4 \cdot 0.0236 \cdot 1^2}{6.66 \cdot 10^{-20}}} - 1 \right) = 1.68 \cdot 10^{-9}$$

Нужно обратить внимание на то, что в формулу (4.22) давление нужно подставлять в атмосферах, так как в нее входит константа равновесия $K_{p1}(T)$ в p -шкале (а парциальные давления подставляются в нее только в атмосферах).

По данным табл. 4.4 строится зависимость степени превращения воды (α) в основной газотранспортной реакции (А) от температуры T при различных значениях влажности газа-носителя (рис. 4.5).

Затем по формулам (4.18)–(4.20) рассчитываем парциальные давления компонентов основной газотранспортной реакции $p_{\text{H}_2\text{O}}(T, a)$, $p_{\text{Ga}_2\text{O}}(T, a)$, $p_{\text{As}_2}(T, a)$ и строим их температурные зависимости для полученных ранее значений относительной влажности водорода a (см. табл. 4.3). Для парциального давления водорода $p_{\text{H}_2}(T, a)$ температурную зависимость не рассматриваем, хотя он тоже является компонентом реакции (А), поскольку, в соответствии с формулой (4.21), p_{H_2} не зависит ни от температуры, ни от влажности ($p_{\text{H}_2} \approx P$).

При расчете составляем отдельную таблицу для каждого газообразного компонента реакции: например, для $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ это табл. 4.5; для $\text{Ga}_2\text{O}_{(r)}$, $\text{As}_{2(r)}$ это одна и та же таблица (здесь не приводится), поскольку их парциальные давления совпадают (формулы (4.19), (4.20)).

Приведем пример расчета парциального давления паров $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$. При температуре 700 К и влажности 0.0236 степень превращения $\alpha = 1.68 \cdot 10^{-9}$ (табл. 4.4) по формуле (4.18)

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \alpha)aP = (1 - 1.68 \cdot 10^{-9}) \cdot 0.0236 \cdot 1 = 2.36 \cdot 10^{-2} \text{ (атм)}$$

Для паров $\text{Ga}_2\text{O}_{(r)}$ (As_2) при тех же условиях по формулам (4.19), (4.20)

$$p_{\text{As}_2} = p_{\text{Ga}_2\text{O}} = \alpha aP = 1.68 \cdot 10^{-9} \cdot 0.0236 \cdot 1 = 3.97 \cdot 10^{-11} \text{ (атм)}$$

После расчета парциальных давлений всех компонентов нужно выполнить проверку: для каждого значения температуры реактора T и влажности водорода a сумма всех парциальных давлений в соответствии с (4.14) должна остаться постоянной, равной ~ 1 атм. Результаты проверки приведены в табл. 4.6. Как видим, максимально отклоняющееся от $P = 1$ атм значение P равно 1.0437 атм. Максимальная относительная ошибка расчета P : $\Delta P = 100 \% \cdot (1.0437 - 1)/1 = 4.37 \%$, что, безусловно, приемлемо.

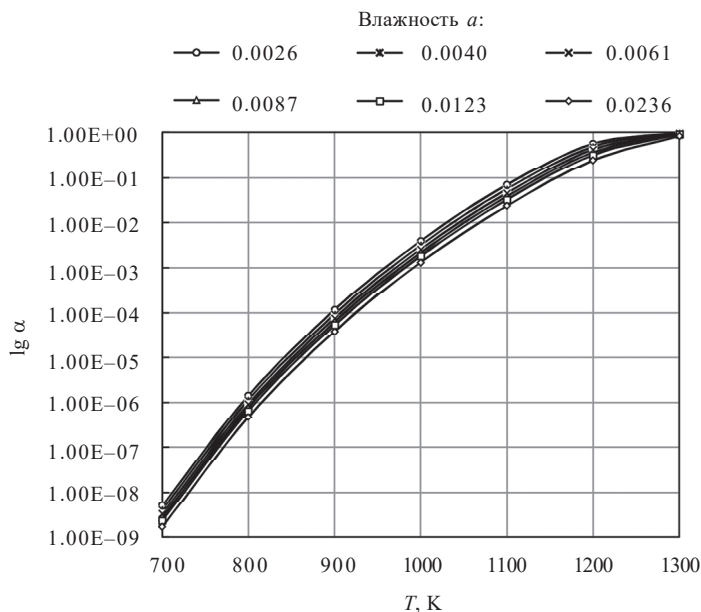


Рис. 4.5. Степень превращения $\alpha(T, a)$ транспортного агента (H_2O) при различных значениях влажности газа-носителя (H_2) и температуры реактора при $P = 1$ атм

Т а б л и ц а 4.4

**Расчет степени превращения α (T, a) транспортного агента (H_2O)
при различных значениях влажности газа-носителя
и температуры реактора при общем давлении $P = 1$ атм**

Относи- тельная влажность a газа-носителя (H_2)	T, K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
	$K_{p_1}(T)$	6.66E-20	5.07E-15	3.45E-11	4.10E-08	1.35E-05	1.92E-03	1.15E-01
0.0236		1.68E-09	4.64E-07	3.82E-05	1.32E-03	2.37E-02	2.47E-01	8.52E-01
0.0123		2.33E-09	6.43E-07	5.30E-05	1.83E-03	3.27E-02	3.25E-01	9.12E-01
0.0087		2.77E-09	7.64E-07	6.30E-05	2.17E-03	3.87E-02	3.73E-01	9.34E-01
0.0061		3.31E-09	9.15E-07	7.54E-05	2.60E-03	4.62E-02	4.26E-01	9.52E-01
0.0040		4.09E-09	1.13E-06	9.30E-05	3.20E-03	5.66E-02	4.94E-01	9.68E-01
0.0026		5.09E-09	1.40E-06	1.16E-04	3.98E-03	7.00E-02	5.68E-01	9.79E-01

По данным табл. 4.5 (для паров воды), а также аналогичных таблиц для газов $\text{Ga}_2\text{O}_{(r)}$, $\text{As}_{2(r)}$ (как упоминалось, в данном примере для этих газов будет одна и та же таблица) можно построить графики температурных зависимостей парциального давления паров H_2O (рис. 4.6, *а*) и Ga_2O и As_2 (рис. 4.6, *б*) для различных значений влажности водорода.

Т а б л и ц а 4.5

**Расчет парциального давления паров воды p (H_2O), атм, создаваемого
в системе за счет основной газотранспортной реакции (А)
при различных значениях влажности газа-носителя (H_2)
и температуры реактора при общем давлении $P = 1$ атм**

Относительная влажность a газа-носителя (H_2)	T, K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
		2.36E-02	2.36E-02	2.36E-02	2.36E-02	2.31E-02	1.78E-02	3.50E-03
0.0236		2.36E-02	2.36E-02	2.36E-02	2.36E-02	2.31E-02	1.78E-02	3.50E-03
0.0123		1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.22E-02	1.19E-02	8.27E-03	1.08E-03
0.0087		8.68E-03	8.68E-03	8.68E-03	8.66E-03	8.34E-03	5.45E-03	5.70E-04
0.0061		6.06E-03	6.06E-03	6.06E-03	6.05E-03	5.78E-03	3.48E-03	2.89E-04
0.0040		3.99E-03	3.99E-03	3.99E-03	3.98E-03	3.76E-03	2.02E-03	1.29E-04
0.0026		2.57E-03	2.57E-03	2.57E-03	2.56E-03	2.39E-03	1.11E-03	5.49E-05

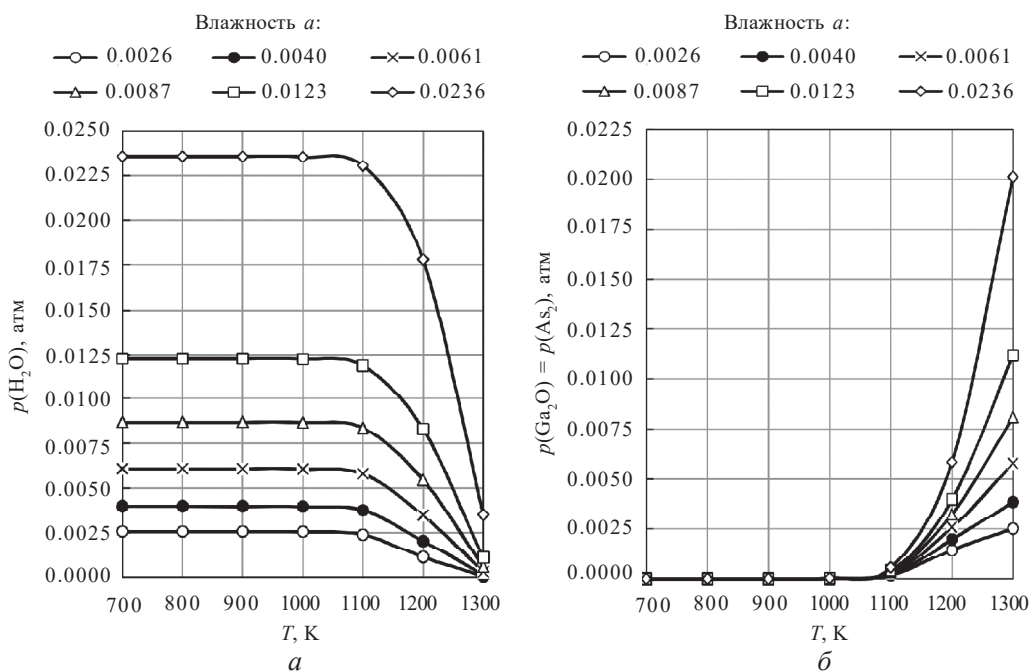


Рис. 4.6. Температурная зависимость парциального давления паров воды $p(\text{H}_2\text{O})$ (а) оксида галлия $p(\text{Ga}_2\text{O})$ и мышьяка $p(\text{As}_2)$ (б) при различных значениях влажности газа-носителя (H_2). $P = 1$ атм

Т а б л и ц а 4.6

**Проверка равенства суммы парциальных давлений
компонентов общему давлению P в системе**
 $P = p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{Ga}_2\text{O}) + p(\text{As}_2) + p(\text{H}_2)$

Относительная влажность a газа-носителя (H_2)	T, K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
0.0236		1.0236	1.0236	1.0236	1.0236	1.0242	1.0295	1.0437
0.0123		1.0123	1.0123	1.0123	1.0123	1.0127	1.0162	1.0234
0.0087		1.0087	1.0087	1.0087	1.0087	1.0090	1.0119	1.0168
0.0061		1.0061	1.0061	1.0061	1.0061	1.0063	1.0086	1.0118
0.0040		1.0040	1.0040	1.0040	1.0040	1.0042	1.0060	1.0078
0.0026		1.0026	1.0026	1.0026	1.0026	1.0028	1.0040	1.0051

Максимально отклоняющееся от 1 атм значение $P = 1,0437$ атм.

4.4.3. Расчет области стехиометричности газовой фазы

Далее рассчитываем область стехиометричности газовой фазы, т. е. область значений управляющих параметров (температуры системы T и влажности водорода a), в которой соотношение между парциальными давлениями газообразных компонентов удовлетворяет стехиометрии основной газотранспортной реакции (А).

Оценим возможность подавления конкурирующих реакций (Б) и (В). Для этого рассчитываем их изобарный потенциал ΔG при парциальных давлениях в системе, созданных основной реакцией (А), рассчитанных выше.

Для этого запишем изобарный потенциал реакций (Б) и (В) соответственно по уравнению изотермы Вант-Гоффа (3):

$$\Delta G_2(T, a) = RT \left[\ln \frac{p_{\text{As}_2}^{\frac{1}{3}}(T, a) \cdot p_{\text{H}_2}(T, a)}{p_{\text{H}_2\text{O}}(T, a)} - \ln K_{p_2}(T) \right] \quad (4.23)$$

$$\Delta G_3(T, a) = RT [\ln p_{\text{As}_2}(T, a) - \ln K_{p_3}(T)] \quad (4.24)$$

Уравнения (4.23)–(4.24) содержат парциальные давления компонентов, полученные в виде (4.18)–(4.20) (данные табл. 4.5 и аналогичной таблицы для газов $\text{Ga}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{As}_{2(г)}$ (здесь не приведена), и величины констант равновесия в зависимости от температуры (данные таблиц, аналогичных табл. 4.2 (для реакции (А), но для реакций (Б) и (В)).

Приведем пример расчета $\Delta G_2(T, a)$ и $\Delta G_3(T, a)$. При температуре 700 К $\ln K_{p_2}(T) = -2.36$, $\ln K_{p_3}(T) = -28.23$. При этой же температуре и влажности водорода $0.0236 p_{\text{As}_2} = p_{\text{Ga}_2\text{O}} = 3.97 \cdot 10^{-11}$ атм, а $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.36 \cdot 10^{-2}$ атм (табл. 4.5). Давление водорода $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Поэтому

$$\Delta G_2(T, a) = 8.314 \cdot 700 \left[\ln \frac{(3.97 \cdot 10^{-11})^{1/3} \cdot 1}{2.36 \cdot 10^{-2}} + 2.36 \right] = -10.91 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_3(T, a) = 8.314 \cdot 700 [\ln 3.97 \cdot 10^{-11} + 28.23] = 24.91 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Итоги расчетов для реакции (Б) приведены в табл. 4.7. Для реакции (В) можно составить аналогичную таблицу.

Используя данные табл. 4.7 для изобарного потенциала реакции (Б) $\Delta G_2(T, a)$, а также данные аналогичной таблицы для изобарного потенциала реакции (В) $\Delta G_3(T, a)$, можно построить температурные зависимости $\Delta G_2(T, a)$ и $\Delta G_3(T, a)$ для различных значений влажности водорода a (рис. 4.7).

Т а б л и ц а 4.7

**Расчет изобарного потенциала $\Delta G_2(T, a)$, кДж/моль,
конкурирующей реакции (Б) $\Delta G_2(T, a)$
при различных значениях влажности газа-носителя и температуры реактора
при общем давлении $P = 1$ атм**

Относи- тельная влажность a газа-носителя (H_2)	T, K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
	$K_{p2}(T)$	9.41E-02	1.88E-01	3.33E-01	5.40E-01	8.10E-01	1.19E+00	1.60E+00
0.0236		-10.91	-4.61	1.53	7.51	13.57	21.38	41.94
0.0123		-7.73	-0.98	5.62	12.06	18.64	27.74	52.53
0.0087		-6.05	0.94	7.77	14.45	21.31	31.21	58.30
0.0061		-4.31	2.92	10.01	16.94	24.11	34.94	64.42
0.0040		-2.28	5.24	12.62	19.84	27.38	39.46	71.67
0.0026		-0.15	7.68	15.36	22.89	30.83	44.43	79.37

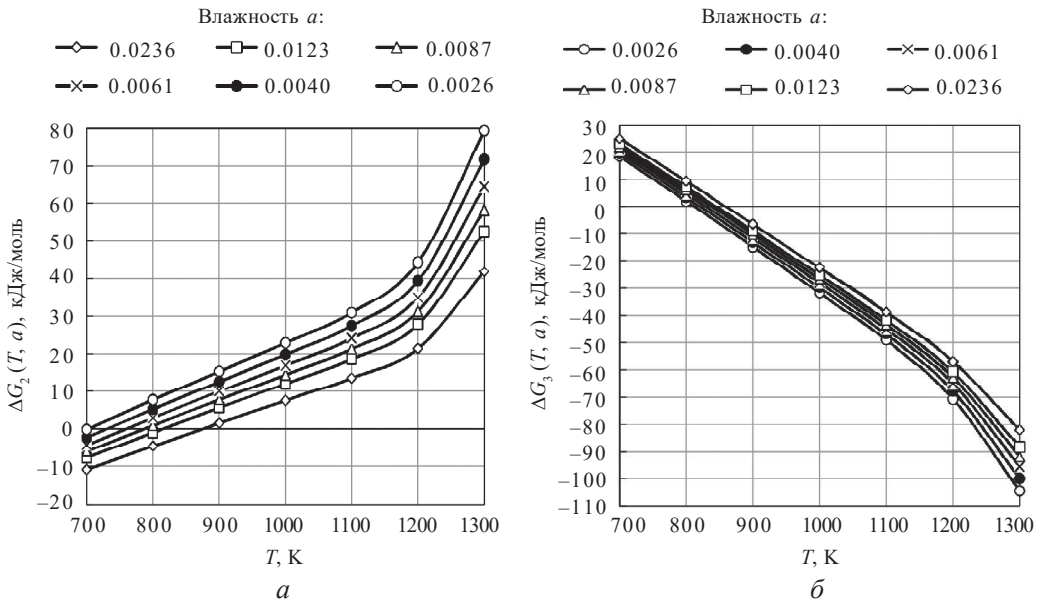


Рис. 4.7. Температурная зависимость изобарного потенциала $\Delta G_2(T, a)$ конкурирующей реакции Б (а) и изобарного потенциала $\Delta G_3(T, a)$ конкурирующей реакции В (б) при различных значениях влажности газа-носителя (H_2).
 $P = 1$ атм

По кривым, изображенным на рис. 4.7, графически вычисляем корни уравнений $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$, чтобы найти области значений температуры и параметра a , при которых $\Delta G > 0$ для обеих конкурирующих реакций (Б), (В), т. е. область в плоскости T – a , в которой обе реакции подавлены.

Для этого изобразим рис. 4.7 в увеличенном масштабе (рис. 4.8).

По графикам на рис. 4.8 определяем температуры, при которых $\Delta G_2 = 0$ и $\Delta G_3 = 0$ для различных значений влажности. Например, для реакции (Б) при влажности 0.0026 $\Delta G_2(T, a) = 0$ при $T = 702$ К.

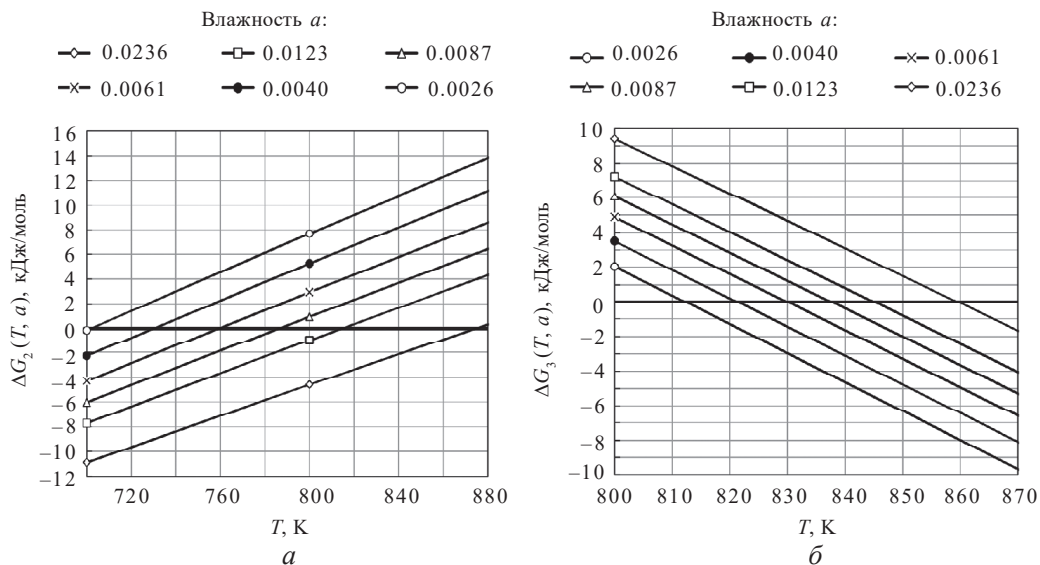


Рис. 4.8. Температурная зависимость изобарного потенциала $\Delta G_2(T, a)$ конкурирующей реакции Б (а) и изобарного потенциала $\Delta G_3(T, a)$ конкурирующей реакции В (б) при различных значениях влажности газа-носителя (H_2). $P = 1$ атм

Все результаты сводим в табл. 4.8 и строим в координатах T – a область, ограниченную линиями равновесия реакций (Б) и (В) $\Delta G_2 = 0$ и $\Delta G_3 = 0$, показанную на рис. 4.9. В этой области, которая является областью стехиометричности газовой фазы, соотношение между парциальными давлениями газообразных компонентов удовлетворяет стехиометрии основной газотранспортной реакции (А), а конкурирующие реакции (Б) и (В) подавлены. За пределами этой области ниже линии $\Delta G_2 = 0$, кроме основной реакции (А), протекает реакция (Б) с образованием нелетучего окисла $\text{Ga}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, а выше линии $\Delta G_3 = 0$ протекает реакция (В) диссоциации арсенида галлия с образованием жидкого галлия $\text{Ga}_{(\text{ж})}$. Одновременное подавление обеих конкурирующих реакций, гарантированное неравенствами $\Delta G_2 > 0$ и $\Delta G_3 > 0$, возможно

К графическому решению уравнений $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$

Относительная влажность a газа-носителя (H_2)	Температура, К	
	$\Delta G_2 = 0$	$\Delta G_3 = 0$
0.0236	875	859
0.0123	815	845
0.0087	786	837.5
0.0061	760	830
0.0040	731	821.5
0.0026	702	812

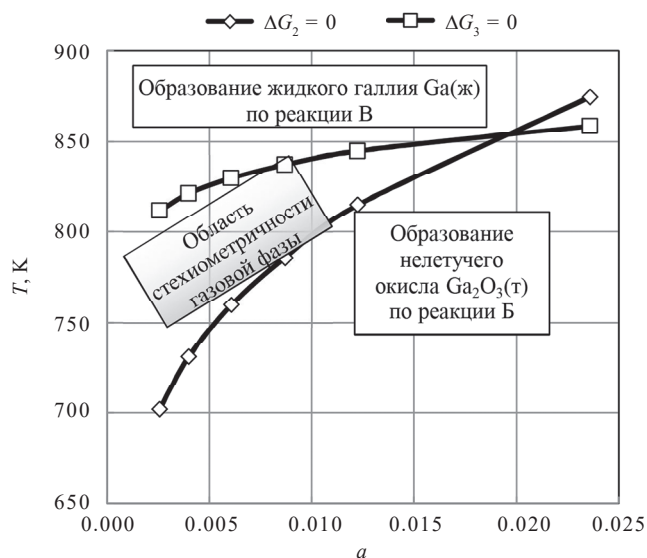


Рис. 4.9. Область стехиометричности газовой фазы, сформированной по основной реакции А, ограниченная линиями $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$ для конкурирующих реакций Б и В соответственно

лишь внутри области стехиометричности газовой фазы, точки которой соответствуют оптимальному режиму эпитаксиального процесса при выращивании арсенида галлия методом химического транспорта в системе $GaAs-H_2O-H_2$.

КУРСОВАЯ РАБОТА 4

Задание – рассчитать область стехиометричности газовой фазы при осаждении полупроводникового материала методом газофазного синтеза.

В соответствии с вариантом задания к курсовой работе записываются основная реакция и побочные реакции при получении указанного материала. Транспортный агент – йод (I_2). По литературным данным указывается интервал температур, в котором будет проводиться расчет (этот интервал разбивается на семь точек и находится шаг изменения температуры). Кроме того, в зависимости от варианта задания, используя литературные данные, необходимо принять для расчета шесть значений параметра a (в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2}).

Задания к курсовой работе 4

Выращиваемое вещество*:

1. TiS_2 . 2. TiS_3 . 3. $TiSe_2$. 4. $TiTe_2$. 5. ZrS_2 . 6. ZrS_3 . 7. $ZrSe_2$. 8. $ZrSe_3$. 9. $ZrTe_2$. 10. $ZrTe_3$. 11. HfS_2 . 12. HfS_3 . 13. $HfSe_2$. 14. $HfSe_3$. 15. $HfTe_2$. 16. VS_2 . 17. VSe_2 . 18. NbS_2 . 19. NbS_3 . 20. $NbSe_2$. 21. $NbSe_3$. 22. TaS_2 . 23. PbS . 24. $PbSe$. 25. $PbTe$. 26. FeS_2 . 27. MoS_2 . 28. SnS . 29. $SnSe$. 30. $SnTe$. 31. ZnS . 32. $ZnSe$. 33. $ZnTe$. 34. Bi_2S_3 . 35. Bi_2Se_3 . 36. Bi_2Te_3 . 37. CdS . 38. $CdSe$. 39. $CdTe$.

Далее составляется таблица условий на расчет:

Получаемое вещество	... (указать свое, например, $GaAs_{(r)}$)
Транспортный агент	...(указать свой, например, $H_2O_{(r)}$)
Газ-носитель	...(указать свой, например, $H_{2(r)}$)
Основная реакция	...(указать свою, например, $2GaAs_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow Ga_2O_{(r)} + As_{2(r)} + H_{2(r)}$)
Конкурирующие реакции	...(указать свои, например, $2/3GaAs_{(r)} + H_2O_{(r)} \leftrightarrow 1/3Ga_2O_{3(r)} +$ $+ 1/3As_{2(r)} + H_{2(r)}$ $2GaAs_{(r)} \leftrightarrow 2Ga_{(ж)} + As_{2(r)}$)

* В соответствии с вариантом задания название курсовой работы на титульном листе должно формулироваться так: «Химическое осаждение... (например, арменида галлия $GaAs$) из газовой фазы в системе... (например, $GaAs-H_2O-H_2$)».

Температурный интервал и шаг изменения температуры	...(указать свой, например, 700–1300 К с шагом 100 К)
Температуры, соответствующие точке росы газа-носителя (если транспортный агент – вода)	...(указать свои, например, +20 °С, +10 °С, +5 °С, 0 °С, –5 °С, –10 °С)
Величины параметра a – мольной доли транспортного агента в газе-носителе (если транспортный агент не вода)	...(указать свои)

Эта таблица переносится в лист задания к курсовой работе и вкладывается в нее сразу после титульного листа.

Теоретическая часть курсовой работы должна содержать информацию о получаемом полупроводниковом соединении в виде краткого реферата:

- 1) кристаллохимические и электрофизические свойства, функциональные свойства (полупроводниковые, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические, сорбционные и т. д.);
- 2) области применения (указать, какими свойствами они обусловлены);
- 3) методы получения.

Практическая часть включает расчет области стехиометричности газовой фазы при получении указанного в задании материала. Целесообразно проводить расчеты в следующей последовательности:

- 1) записать основную и побочные реакции и константы равновесия для них в p -шкале;

- 2) пользуясь термодинамическими данными из справочников, рассчитать константы равновесия основной газотранспортной и конкурирующих реакций и построить графические зависимости констант равновесия $\lg K_{p1}(T)$, $\lg K_{p2}(T)$, ... в заданном интервале температур с заданным шагом;

- 3) в случае если транспортный агент – вода, пользуясь давлениями насыщенного пара (приведенными в кн.: Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л. : Химия, 1987. С. 407) вычислить относительную влажность газа-носителя:

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{носителя}}^0},$$

соответствующую точкам росы, указанным в задании, для общего давления в системе

$$P = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 + p_{\text{носителя}}^0$$

В случае если транспортный агент не вода, подобный расчет проводить не нужно. Для расчета будут использованы значения параметра $a = \frac{p_{\text{трансп.агента}}^0}{p_{\text{носителя}}^0}$, приведенные в задании;

4) вывести формулы для расчета парциальных давлений $p_k(T, a)$ компонентов основной газотранспортной реакции, аналогичные выражениям (4.18)–(4.21);

5) вывести формулу для расчета степени превращения транспортного агента $\alpha(T, a)$, аналогичную выражению (4.22), и рассчитать степень превращения транспортного агента, задавая в качестве параметра вычисленные в п. 3 (или указанные в задании) значения параметра a . Построить температурные зависимости $\lg \alpha(T, a)$ в заданном интервале температур для общего давления P в системе;

6) рассчитать по формулам, аналогичным (4.18)–(4.21), и построить температурные зависимости $p_k(T, a)$ парциальных давлений компонентов основной газотранспортной реакции для полученных в п. 3 (или указанных в задании) величин параметра a ;

7) проверкой убедиться, что сумма парциальных давлений $p_k(T, a)$ всех компонентов основной газотранспортной реакции для каждого значения температуры и параметра a равна общему давлению в системе P ;

8) рассчитать по формулам, аналогичным (4.23) и (4.24), и построить температурные зависимости изобарных потенциалов конкурирующих реакций $\Delta G_2(T, a)$ и $\Delta G_3(T, a)$ для полученных в п. 3 (или указанных в задании) значений параметра a ;

9) используя кривые, полученные в п. 8, графически вычислить корни уравнений $\Delta G_2(T, a) = 0$ и $\Delta G_3(T, a) = 0$ и по результатам графического решения построить в координатах T – a границы области стехиометричности газовой фазы.

Таблица 1

**Произведения растворимости халькогенидов, цианамидов
и гидроксидов металлов**

Соединение	ПР	рПР	Источник
Сульфид серебра, Ag_2S	$6.3 \cdot 10^{-50}$	49.20	[1]
Селенид серебра, Ag_2Se	$1.25 \cdot 10^{-59}$	58.90	[2]
Гидроксид серебра, AgOH	$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.30	[2]
Цианамид серебра, Ag_2CN_2	$4 \cdot 10^{-24}$	23.40	[2]
Сульфид висмута, Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	97.0	[1]
Гидроксид висмута, $\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3.2 \cdot 10^{-32}$	31.5	[2]
Сульфид кадмия, CdS	$1.6 \cdot 10^{-28}$	27.8	[1]
Селенид кадмия, CdSe	$1.69 \cdot 10^{-35}$	34.77	[2]
Гидроксид кадмия, $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2.2 \cdot 10^{-14}$	13.66	[2]
Цианамид кадмия, CdCN_2	$7.9 \cdot 10^{-15}$	14.10	[2]
Сульфид меди (I), Cu_2S	$2.5 \cdot 10^{-48}$	47.60	[1]
Сульфид меди (II), CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$	35.20	[1]
Селенид меди (I), Cu_2Se	$1.58 \cdot 10^{-61}$	60.80	[2]
Селенид меди (II), CuSe	$1.0 \cdot 10^{-49}$	49	[1]
Гидроксид меди (I), CuOH	$2.0 \cdot 10^{-15}$	14.70	[2]
Гидроксид меди (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2.2 \cdot 10^{-20}$	19.66	[2]
Цианамид меди (I), Cu_2CN_2	$1.6 \cdot 10^{-24}$	23.80	[2]
Цианамид меди (II), CuCN_2	$3.5 \cdot 10^{-19}$	18.45	[2]
Сульфид галлия, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$2.0 \cdot 10^{-77}$	76.7	[2]
Селенид галлия, Ga_2Se_3	$2.24 \cdot 10^{-84}$	83.65	[2]
Гидроксид галлия, $\text{Ga}(\text{OH})_3$	$7.08 \cdot 10^{-36}$	35.15	[2]
Сульфид ртути, HgS (красный)	$4.0 \cdot 10^{-53}$	52.40	[1]
Сульфид ртути, HgS (черный)	$1.6 \cdot 10^{-52}$	51.8	[1]

Соединение	ПР	рПР	Источник
Селенид ртути, HgSe	$1.0 \cdot 10^{-59}$	59	[1]
Гидроксид ртути, Hg(OH) ₂	$4.26 \cdot 10^{-16}$	15.37	[2]
Цианамид ртути, HgCN ₂	$7.9 \cdot 10^{-29}$	28.1	[2]
Сульфид индия, In ₂ S ₃	$5.75 \cdot 10^{-74}$	73.24	[1]
Селенид индия, In ₂ Se ₃	$1.0 \cdot 10^{-93}$	93	[2]
Гидроксид индия, In(OH) ₃	$1.21 \cdot 10^{-37}$	36.92	[1]
Сульфид марганца (II), MnS (телесного цвета)	$2.5 \cdot 10^{-10}$	9.60	[1]
Сульфид марганца (II), MnS (зеленый)	$2.5 \cdot 10^{-13}$	12.60	[1]
Селенид марганца (II), MnSe	$1.78 \cdot 10^{-12}$	11.75	[2]
Гидроксид марганца (II), Mn(OH) ₂	$1.9 \cdot 10^{-13}$	12.72	[1]
Сульфид свинца, PbS	$2.5 \cdot 10^{-27}$	26.60	[1]
Селенид свинца, PbSe	$1.0 \cdot 10^{-38}$	38	[1]
Гидроксид свинца, Pb(OH) ₂	$6.57 \cdot 10^{-16}$	15.18	[2]
Цианамид свинца, PbCN ₂	$3.16 \cdot 10^{-14}$	13.50	[2]
Сульфид олова (II), SnS	$2.5 \cdot 10^{-27}$	26.6	[1]
Селенид олова (II), SnSe	$3.55 \cdot 10^{-37}$	36.45	[2]
Гидроксид олова (II), Sn(OH) ₂	$6.3 \cdot 10^{-27}$	26.2	[1]
Сульфид цинка, ZnS (сфалерит)	$1.6 \cdot 10^{-24}$	23.80	[1]
Сульфид цинка, ZnS (вюрцит)	$2.5 \cdot 10^{-22}$	21.60	[1]
Селенид цинка, ZnSe	$1.0 \cdot 10^{-31}$	31	[1]
Гидроксид цинка, Zn(OH) ₂	$1.4 \cdot 10^{-17}$	16.86	[1]
Цианамид цинка, ZnCN ₂	$7.9 \cdot 10^{-15}$	14.1	[2]

Т а б л и ц а 2

Общие концентрационные константы нестойкости комплексных ионов

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Аммиачные комплексы (NH_3)							
Ag^+	3.32	7.24	—	—	—	—	[1]
Cd^{2+}	2.51	4.47	5.77	6.56	6.26	4.56	[1]
Cu^+	5.93	10.86	—	—	—	—	[1]
Cu^{2+}	3.99	7.33	10.06	12.03	11.43	8.9	[1]
Hg^{2+}	8.8	17.5	18.5	19.3	—	—	[1]
Mn^{2+}	0.8	1.3	?	?	?	9(?)	[1]
Zn^{2+}	2.18	4.43	6.93	9.08	9.46	12.75	[1]
Комплексы с гидроксиламином (NH_2OH)							
Ag^+	1.9	4.9	—	—	—	—	[1]
Cu^{2+}	2.4	4.1	—	—	—	—	[1]
Mn^{2+}	0.5	—	—	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	0.78	2.18	—	—	—	—	[1]
Zn^{2+}	0.40	1.01	—	—	—	—	[1]
Гидроксокомплексы (OH^-)							
Ag^+	2.30	4.0	5.2	—	—	—	[1]
Bi^{3+}	12.91	24	33.14	34.2	—	—	[1]
Cd^{2+}	3.92	7.65	8.7	8.65	—	—	[1]
Cu^+	6.0	—	—	—	—	—	[3]
Cu^{2+}	6.0	10.7	14.2	16.4	—	—	[1]
Ga^{3+}	11.44	22.18	31.78	34.3	38	40.3	[1, 4]
Hg^{2+}	10.60	21.83	20.9	—	—	—	[1]
In^{3+}	10.0	20.18	29.6	33.93	—	—	[1]
Mn^{2+}	3.41	5.8	7.2	7.7	—	—	[1]
Pb^{2+}	7.52	10.54	13.95	16.3	—	—	[1]

Продолжение табл. 2

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Sn^{2+}	11.60	20.94	25.39	—	—	—	[1]
Zn^{2+}	6.04	11.1	13.6	14.8	—	—	[1]

Йодидные комплексы (I^-)

Ag^+	6.58	11.74	13.68	13.10	—	—	[1]
Bi^{3+}	2.89	?	?	14.95	16.80	19.1	[1]
Cd^{2+}	2.17	3.67	4.34	5.35	5.15	—	[1]
Cu^+	?	8.85	—	—	—	—	[1]
Hg^{2+}	12.87	23.82	27.60	29.83	—	—	[1]
In^{3+}	1.64	2.56	2.48	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	1.26	2.80	3.42	3.92	—	—	[1]
Zn^{2+}	-0.47	-1.53	1.26	-0.51	—	—	[1]

Роданидные комплексы (SCN^-)

Ag^+	4.75	8.23	9.45	9.67	—	—	[1]
Bi^{3+}	1.15	2.26	—	3.41	—	4.23	[1]
Cd^{2+}	1.74	2.40	2.3	2.91	—	—	[1]
Cu^+	?	12.11	9.90	10.05	9.59	9.27	[1]
Cu^{2+}	2.30	3.65	5.19	6.52	—	—	[1]
Hg^{2+}	—	17.60	20.40	21.20	—	—	[1]
Pb^{2+}	1.09	2.52	1.90	0.85	—	—	[1]
Zn^{2+}	1.57	1.56	1.51	3.02	—	—	[1]

Хлоридные комплексы (Cl^-)

Ag^+	3.04	5.04	5.04	5.30	—	—	[1]
Bi^{3+}	2.43	4.7	5.0	5.6	6.1	6.42	[1]
Cd^{2+}	2.05	2.60	2.4	1.7	—	—	[1]
Cu^+	?	5.35	5.63	—	—	—	[1]

Продолжение табл. 2

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Cu^{2+}	0.07	-0.57	-2.1	—	—	—	[1]
Hg^{2+}	6.74	13.22	14.17	15.22	—	—	[1]
In^{3+}	1.0	1.5	1.55	1.35	—	—	[1]
Mn^{3+}	0.95	—	—	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	1.62	2.44	2.04	1.0	—	—	[1]
Sn^{2+}	1.51	2.24	2.03	1.48	—	—	[1]
SnOH^+	1.01	—	—	—	—	—	[1]
Zn^{2+}	-0.19	0.18	-1.4	-1.52	—	—	[1]

Ацетатные комплексы (Ac^- , CH_3COO^-)

Ag^+	0.73	0.64	—	—	—	—	[1]
Cd^{2+}	1.30	2.28	2.42	2.00	—	—	[5]
Cu^{2+}	2.23	3.63	—	—	—	—	[1]
Hg^{2+}	5.55	9.30	13.28	17.01	—	—	[1]
In^{3+}	3.50	5.95	7.90	9.08	—	—	[1]
Mn^{2+}	1.40	—	—	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	2.68	4.08	6.48	8.58	—	—	[1]
Zn^{2+}	1.57	2.38	—	—	—	—	[1]

Тартратные комплексы [Tart^{2-} , $(\text{CHOH})_2(\text{COO})_2^{2-}$]

Bi^{3+}	2.54	—	—	—	—	—	[1]
Cu^{2+}	3.00	5.11	5.76	6.20	—	—	[1]
In^{3+}	4.48	—	—	—	—	—	[1]
Mn^{2+}	1.44	—	—	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	2.92	—	—	—	—	—	[1]
Sn^{2+}	5.2	9.9	—	—	—	—	[1]
Zn^{2+}	3.31	5.16	—	—	—	—	[1]

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Цитратные комплексы $[Cit^{3-}, (CH_2)_2C(OH)(COO)_3]$							
Cd^{2+}	5.36	—	—	—	—	—	[1]
Cu^{2+}	5.90	—	—	—	—	—	[1]
Hg^{2+}	10.9	—	—	—	—	—	[1]
In^{3+}	6.18	—	—	—	—	—	[1]
Mn^{2+}	3.72	—	—	—	—	—	[1]
Pb^{2+}	4.34	6.08	6.97	—	—	—	[1]
$PbOH^+$	13.7	—	—	—	—	—	[1]
Sn^{2+}	7.37	12.8	—	—	—	—	[5]
Zn^{2+}	4.98	—	—	—	—	—	[1]
Комплексы с этилендиамином $[En, (CH_2)_2(NH_2)_2]$							
Ag^+	4.7	7.7	—	—	—	—	[5]
Cd^{2+}	5.63	10.22	12.29	—	—	—	[5]
Cu^+	10.8	—	—	—	—	—	[5]
Cu^{2+}	10.76	20.13	—	—	—	—	[5]
Hg^{2+}	23.42	—	—	—	—	—	[5]
Mn^{2+}	2.73	4.79	5.67	—	—	—	[5]
Pb^{2+}	7.0	8.45	—	—	—	—	[3]
Zn^{2+}	5.92	11.07	12.93	—	—	—	[5]
Этилендиаминтетраацетатные комплексы (ЭДТА) $[Y^+, (OOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COO)_2^4]$							
Ag^+	7.32	—	—	—	—	—	[1]
Bi^{3+}	27.4	—	—	—	—	—	[1]
Cd^{2+}	16.46	—	—	—	—	—	[1]
Cu^{2+}	18.80	—	—	—	—	—	[1]
Ga^{3+}	20.5	—	—	—	—	—	[1]

Комплексо- образователь	pK_{n1}	$pK_{n1,2}$	$pK_{n1,2,3}$	pK_{n1-4}	pK_{n1-5}	pK_{n1-6}	Источник
Hg ²⁺	21.8	—	—	—	—	—	[1]
In ³⁺	25.3	—	—	—	—	—	[1]
Mn ²⁺	14.04	—	—	—	—	—	[1]
Pb ²⁺	18.04	—	—	—	—	—	[1]
Sn ²⁺	18.30	—	—	—	—	—	[1]
Zn ²⁺	16.26	—	—	—	—	—	[1]

Т а б л и ц а 3

**Термодинамические константы ионизации
некоторых соединений при 298 К [5]**

Соединение	K	pK
Тиокарбамид N ₂ H ₄ CS	$3.2 \cdot 10^{-23}$	22.48
Селенокарбамид N ₂ H ₄ CSe	$9 \cdot 10^{-29}$	28.05
Тиоацетамид CH ₃ CSNH ₂	$1 \cdot 10^{-6}$	6
Селеносульфат натрия Na ₂ SeSO ₃	$4.68 \cdot 10^{-26}$	25.33
Сероводород H ₂ S		
$k_{HS^-}^1$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	6.99
$k_{H_2S}^{1,2}$	$1.32 \cdot 10^{-20}$	16.88
Селеноводород H ₂ Se		
$k_{HSe^-}^1$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.89
$k_{H_2Se}^{1,2}$	$1.29 \cdot 10^{-15}$	14.89
Цианамид H ₂ CN ₂		
$k_{HCN_2}^1$	$4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
$k_{H_2CN_2}^{1,2}$	$3.02 \cdot 10^{-22}$	21.52
Уксусная кислота CH ₃ COOH		
k_{HAc}^1	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76

Окончание табл. 3

Соединение	K	pK
Аммиак NH_3 $k_{\text{NH}_3}^1$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	4.755
Вода H_2O K_w	$1.0 \cdot 10^{-14}$	14.00

Т а б л и ц а 4

Зависимости β и $p\beta_s$ от pH

pH	β	$p\beta_s$	$p\beta/\beta_s$
-1.0	-2.00	-2.00	0.00
-0.5	-1.00	-1.00	0.00
0.0	0.00	0.00	0.00
0.5	1.00	1.00	0.00
1.0	2.00	2.00	0.00
1.5	3.00	3.00	0.00
2.0	4.00	4.00	0.00
2.5	5.00	5.00	0.00
3.0	6.00	6.00	0.00
3.5	7.00	7.00	0.00
4.0	8.00	8.00	0.00
4.5	9.00	9.00	0.00
5.0	10.00	10.00	0.00
5.5	11.00	10.99	0.01
6.0	12.00	11.96	0.04
6.5	13.00	12.88	0.12
7.0	14.00	13.69	0.31
7.5	15.00	14.37	0.63
8.0	16.00	14.96	1.04

Окончание табл. 4

pH	β	$p\beta_s$	$p\beta/\beta_s$
8.5	16.99	15.49	1.5
9.0	17.98	15.99	1.98
9.5	18.94	16.50	2.44
10.0	19.83	17.00	2.83
10.5	20.59	17.50	3.09
11.0	21.19	17.99	3.20
11.5	21.64	18.47	3.17
12.0	21.92	18.90	3.02
12.5	22.06	19.24	2.82
13.0	22.11	19.45	2.66
13.5	22.13	19.54	2.59
14.0	22.14	19.57	2.57

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989. 448 с.
2. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск : Наука, 1983. 266 с.
3. Martell A. E., Hancock R. D. Metal complexes in aqueous solutions. N. Y. : Plenum Press, 1996. 264 p.
4. Гусева А. Ф., Закс Е. В. Справочник по общей и неорганической химии. Екатеринбург : Урал. гос. ун-т, 2001. 39 с.
5. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд., перераб. и доп. М. ; Л. : Химия, 1965. Т. 3. 1005 с.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

О с н о в н а я

Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника: Физико-технологические основы / А. А. Барыбин. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 424 с.

Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. / под ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1978–1982.

Кельнер Р. Аналитическая химия: Проблемы и подходы : в 2 т. : пер. с англ. Т. 1 / Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир : ООО «Издательство “АСТ”», 2004. – 608 с.

Марков В. Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, П. Н. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 220 с.

Михайлов В. А. Химическое равновесие : учеб. пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова ; под ред. А. Ю. Цивадзе. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 197 с.

Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения : учеб. для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004. – 361 с.

Основы аналитической химии: задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004. – 412 с.

Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – СПб. : Лань, 2002. – 424 с.

Щукин Е. Д. Коллоидная химия : учеб. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds / H. Yokokawa. – 1988. – 121 с.

Д о п о л н и т е л ь н а я

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. – М. : Химия, 1973. – 448 с.

Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л. : Химия, 1984. – 184 с.

Макурин Ю. Н. Промежуточный комплекс в химических реакциях / Ю. Н. Макурин, Р. Н. Плетнев, Д. Г. Клещев, Н. А. Желонкин. – Свердловск : АН СССР УрО, 1990. – 78 с.

Таусон В. Л. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах / В. Л. Таусон, М. Г. Абрамович. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 272 с.

Тихонов А. С. Исследование лимоннокислых комплексных соединений свинца в зависимости от рН водной среды // Тр. Воронеж. гос. ун-та. Сб. работ хим. фак. – 1958. – Т. 49. – С. 79–94.

Фролов Ю. Н. Курс коллоидной химии / Ю. Н. Фролов. – М. : Химия, 1989. – 462 с.

Чопра К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – М. : Мир, 1986. – 440 с.

Учебное издание

Маскаева Лариса Николаевна
Марков Вячеслав Филиппович
Форостяная Наталья Александровна
Федорова Екатерина Алексеевна
Туленин Станислав Сергеевич
Смирнова Зинаида Игоревна
Титов Александр Натанович

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 18.09.18. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 8,5. Усл. печ. л. 10,97. Тираж 50 экз. Заказ 164.
Издательство Уральского университета.
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru
Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

